

OAK ST LIBRARY

UNIVERSITY OF
ILLINOIS LIBRARY
AT URBANA-CHAMPAIGN
BOOKSTACKS



Digitized by the Internet Archive
in 2022 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign

BULLETINS

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETINS

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY
DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1906



BRUXELLES

HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES ROYALES DE BELGIQUE
Rue de Louvain, 112

1906

506
BSBS
1906
ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1906. — N° 1

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 6 janvier 1906.

M. le chevalier EDM. MARCHAL, secrétaire perpétuel.

M. P. DE HEEN, directeur pour 1905, occupe le fauteuil.

Sont présents : MM. J.-B.-V. Masius, *directeur* pour 1906 et *président* de l'Académie; Éd. Van Beneden, C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, C. Le Paige, Ch. Lagrange, J. Deruyts, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, Julien Fraipont, A. Jorissen, Pol. Francotte, Paul Pelse-
neer, M. Delacre, A. Gravis, *membres*; Th. Durand, Max. Lohest et A. Demoulin, *correspondants*.

M. De Heen, après avoir installé M. Demoulin, lui adresse le compliment habituel de bienvenue.

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique transmet une ampliation de l'arrêté par lequel Sa Majesté a nommé président de l'Académie pour l'année 1906, M. J.-B.-V. Masius, directeur de la Classe pendant ladite année.

— Le même Ministre envoie, pour la bibliothèque de l'Académie, les 3^e et 4^e livraisons du tome XXI des *Archives de biologie*, publiées par Éd. Van Beneden et Ch. Van Bambeke.

— Remerciements.

— Le Comité directeur de la dixième session du Congrès géologique international qui s'ouvrira à Mexico, le 6 septembre prochain, envoie sa seconde circulaire relative aux travaux et aux excursions des congressistes.

— M. Ch. Plon, professeur, demande le dépôt dans les archives d'un pli cacheté renfermant une note relative à la question qu'il a traitée dans le pli déposé le 8 juillet 1903. (*Appareil propre à la marche des navires, etc.*) — Accepté.

— La Classe a reçu des lettres de remerciements :

1^o De MM. A. Gravis, élu membre titulaire; A. Demoulin, élu correspondant; H.-G. Van de Sande Bakhuysen, Gustave Le Bon et R. Koch, élus associés;

2^o De MM. Paul Lebeau, Max. Hartmann, Marchal (père et fils), Paul Cerfontaine, Ém. Camerman, Fernand Malengreau, O. Hecker, lauréats de l'Académie;

5° De MM. Adolf von Bayer et Lenard, associés de l'Académie, pour les félicitations qui leur ont été adressées à l'occasion des prix Nobel qui leur ont été décernés.

— Hommages d'ouvrages :

1° *Notes de botanique expérimentale*, 2^e édition; par J. Chalon;

2° *Liste des algues marines observées jusqu'à ce jour entre l'embouchure de l'Escaut et la Corogne*; par J. Chalon;

3° *Toute la vérité sur les fortifications d'Anvers au point de vue militaire et de la neutralité belge*; par Félix Rodenbach.

— Remerciements.

ASSOCIATION INTERNATIONALE DES ACADÉMIES.

L'Académie impériale des sciences de Vienne, directrice de l'Association internationale des Académies, fait savoir que la réunion du Comité de l'Association aura lieu à Vienne le 29 mai prochain. Cette réunion, à laquelle la Classe des sciences est invitée à se faire représenter, aura lieu la veille de l'assemblée générale annuelle de l'Académie de Vienne.

PRIX LÉO ERRERA POUR LA BIOLOGIE GÉNÉRALE.

MM. Fredericq, Gravis et Massart sont invités à soumettre le règlement et le programme du concours pour le prix perpétuel de biologie générale fondé par Léo Errera, ancien membre de la Classe.

RAPPORTS.

M. Lagrange donne lecture de son rapport sur deux lettres de M. Thomas Bruno, relatives aux *Volcans de la Lune*. — Dépôt du rapport et des lettres dans les archives.

Sur l'acide difluorchloracétique; par Fréd. Swarts.

Rapport de M. W. Spring, premier commissaire.

« Poursuivant ses intéressantes recherches sur les dérivés fluorés organiques, M. Swarts a préparé, à présent, l'*acide difluorchloracétique*. Ce corps se forme à la température ordinaire, par l'action directe du chlore sur l'acide difluoracétique exposé à l'action de la lumière solaire. C'est un corps solide, cristallin, fondant à 22°9 et bouillant à 121°5.

M. Swarts a étudié la conductibilité électrique de cet acide et de son sel de sodium; il a reconnu que la dissociation électrolytique de ce corps est plus grande que celle des acides fluorbichloracétique ($\text{CCl}_2\text{Fl}.\text{CO}_2\text{H}$) et trichloracétique ($\text{CCl}_3.\text{CO}_2\text{H}$) qui lui correspondent. Enfin, M. Swarts a préparé quelques sels de l'acide difluorchloracétique, notamment les sels de sodium, de baryum, d'argent; il en fait connaître les particularités.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion de ce travail dans le *Bulletin* de la séance. »

Rapport de M. Henry, second commissaire.

« J'ai lu avec beaucoup d'intérêt le mémoire de M. Fréd. Swarts et j'en propose, comme mon savant confrère M. W. Spring, l'insertion dans le *Bulletin*. »
— Adopté.

Action de quelques réducteurs organiques sur l'acide sélénieux; par W. Oechsner de Coninck et Chauvenet.

Rapport de M. W. Spring.

« Cette note est la suite du travail que M. Oechsner de Coninck a présenté à la Classe le 2 décembre dernier ; elle fait connaître que l'acide sélénieux donne naissance à une variété de sélénium rouge quand il se réduit par le *formol*, la *paraldéhyde* ou la *lévulose*.

Je propose l'insertion de cette note dans le *Bulletin* de la séance. » — Adopté.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Note préliminaire sur les feuilles (billet cacheté, déposé dans la séance de la Classe des sciences de l'Académie royale de Belgique du 6 mai 1879, et ouvert par la famille après le décès de l'auteur); par Léo Errera.

On sait aujourd'hui que la structure de la majorité des fleurs sert à leur assurer la fécondation allogamique. La genèse même des fleurs ne peut se comprendre si l'on

n'admet pas qu'elles se sont adaptées par sélection naturelle à ce genre de fécondation.

De même, les particularités d'un grand nombre de fruits se trouvent expliquées par l'avantage d'être disséminés au loin.

Mais on ne connaît pas jusqu'ici le rôle de la forme et de la structure des feuilles. — Pour différentes raisons, je pense que la forme de la plupart d'entre elles s'explique comme étant en relation avec l'électricité atmosphérique; on sait que l'électricité exerce une influence salutaire sur la végétation. Cette remarque nous éclaire, par exemple, sur le rôle des dents foliaires, si nous nous rappelons le pouvoir des pointes vis-à-vis de l'électricité.

Il faut du reste tenir compte aussi de la transpiration, de la respiration, de l'assimilation chlorophyllienne et de la protection des grains de chlorophylle, de la récolte de la pluie par les feuilles, etc. : ce sont là autant de fonctions avec lesquelles certaines dispositions des feuilles sont en rapport. Plusieurs plantes grimpantes et les plantes insectivores offrent enfin dans leurs feuilles des adaptations toutes spéciales.

Il est vraisemblable que l'électricité agit en particulier sur les phénomènes chimiques et sur certains phénomènes physiques (osmose) dont les cellules végétales sont le siège.

Quelque chose de tout ceci pourrait bien trouver son application même chez l'homme et chez les autres animaux.

Résultats complémentaires sur la constitution de la pinacoline et de ses dérivés ()*; par Maurice Delacre, membre de l'Académie.

I. — SUR LE CHLORURE DE FAVORSKI ET LE CHLORURE
NON SATURÉ QUI LUI CORRESPOND.

J'ai décrit dans quelles conditions on obtient, avec des rendements très convenables, le chlorure de Favorski $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}^2\text{H}_5\text{Cl}_2$. Il suffit d'opérer à basse température.

Quant à la constitution de ce chlorure, s'il est vrai que son type dissymétrique est rigoureusement démontré par mes expériences, la situation du chlore dans la molécule ne me semble pas encore suffisamment établie.

Apparemment, le chlore y occupe la place qu'occupait l'oxygène dans la formule cétonique de la pinacoline. Si cela était prouvé, la réaction de PCl_5 sur la pinacoline à froid pourrait être considérée comme se faisant d'après la conception généralement admise.

Pour résoudre cette question, le moyen le plus simple paraît celui qui consisterait à déterminer la constitution du chlorure non saturé correspondant au chlorure solide de Favorski.

(*) Ce mémoire fait suite à notre travail : *Recherches sur la notion de l'individualité chimique à propos de la constitution de la pinacoline* (MÉM. IN-8°, 1903, et H. Lamertin, éditeur). Nous y renvoyons pour les indications générales.

On sait qu'il existe deux chlorures non saturés, l'un bouillant vers 98° et provenant de l'action de PCl^5 à chaud sur la pinacoline, l'autre bouillant vers 93° et provenant du traitement par KOH des résidus de cette même opération.

Auquel de ces deux chlorures correspond le chlorure de Favorski? Telle est la question qui n'a pas été résolue par nos essais antérieurs et qui apporterait dans cette étude un document assez important.

Exp. 344. 143 gr. de chlorure solide essoré (d'après Exp. 11) ont été traités, par portions de 20 gr. et par environ 20 c. c. de KOH alc. On a chauffé en tubes scellés, pendant un jour, à 150°. Six tubes ayant résisté ont donné, par distillation à la vapeur d'eau, 60 gr.

Rect.	I.		II (*).	
Origine.			Id.	
a)	38 - 60	4 gr.	96°0	4 gr. trouble
b)	60 - 85	3 gtt.	96°0-96,6	12
c)	85 - 95	4 gr.	96,6-97,4	22
d)	95 - 100	42	Rés.	4
e)	Rés.	4		

Ce résultat montre que le chlorure non saturé qui correspond au chlorure de Favorski est identique au chlorure résultant de PCl^5 sur la pinacoline à chaud. Comme il est *probable* que la réaction qui donne naissance au chlorure de Favorski est normale, il devient par cela même vraisemblable que notre chlorure non saturé, dans tous les cas dissymétrique, peut être représenté par la formule $(\text{CH}^3)^3\text{C}.\text{CCl} = \text{CH}^2$.

(*) Thermomètre vérifié II; Pression : 745 mm.

Cependant, nous connaissons un autre moyen que celui que nous venons de rappeler pour obtenir un chlorure solide $C_6H^{12}Cl^2$. On sait que si l'on traite par la vapeur d'eau le résidu de la distillation du chlorure liquide (action de PCl^5 à chaud), on peut séparer de l'huile volatile un chlorure solide (Exp. 59) qui est dissymétrique au même titre que le chlorure de Favorski (Exp. 80, 81, 82).

Il est important de déterminer auquel des chlorures non saturés se rattache le chlorure solide obtenu de cette manière.

A cet effet, nous avons traité ce dernier en tubes scellés contenant **Exp. 345.** chacun 20 c. c. de KOH alc. On a chauffé pendant deux jours à 150° . Le produit a été distillé à la vapeur d'eau, puis rectifié comme suit :

Rect.		I.	II.	III
Nombre de tubes cont. 10 gr.		15	13	2
— — 20		»	3	11
a)	- 60°	30 gr.	32 gr.	16 gr.
b)	60 - 90	2 gtt.	8	2
c)	90 - 100	32 gr.	30	73
d)	Rés.	3	2	10

Nouvelles rectifications :

Exp. 346.

Rect.	IV.	V.	VI.
Poids.	60 gr.	124 gr.	27 gr.
Origine.	(I+II) (b+c) (*).	IVc + IIIc.	Vc.
a)	90° 2 gr.	-90° 12 gr.	
b)	90-95 3	90-95 75	-95° 5 gr.
c)	95-97 51	95-96,5 27	95-96 17
d)	Rés. 3	96,5-97 10	Rés. 5
		Rés. 3	

(*) Ces produits ont été lavés soigneusement à l'eau.

Exp. 347. Dernières rectifications (*) :

Rect. Poids. Origine.	VII. 80 gr. Vb + Vlb.	VIII. 44 gr. Vc + VIc.
a)	-96° 4 gr.	-96° 4 gr.
b)	96-97,4 68	96-97,8 31
c)	Rés. 5	Rés. 5

Le chlorure non saturé ainsi obtenu est identique à celui retiré (Exp. 544) de l'action KOH sur le chlorure de Favorski préparé à froid. Il est donc légitime de conclure qu'il ne se forme, à froid ou à chaud, qu'un seul et même chlorure solide, le chlorure de Favorski. Dans ces conditions, il ne semble guère possible de représenter sa constitution autrement que par la formule $(\text{CH}^3)^3\text{C}.\text{CCl}^2\text{CH}^3$; c'est une raison de plus pour conserver à notre chlorure non saturé la formule proposée antérieurement : $(\text{CH}^3)^3\text{C}.\text{CCl} = \text{CH}^2$.

Nos expériences antérieures concluent à l'existence, à côté du chlorure non saturé que nous venons de retrouver, d'un autre chlorure isomérique (Exp. 75). Ce résultat était si surprenant qu'il nous a paru utile de le confirmer par de nouveaux essais.

Exp. 348. 1,600 gr. d'huile volatile (**), traités par 2 p. de KOH alc., au bain-marie, pendant trois jours, ont donné par rectification, après distillation à la vapeur d'eau :

a)	85°	25 gr.
b)	85-110	199
c)	Rés.	198

(*) Thermomètre vérifié II; Pression : 762 mm.

(**) Voir le mémoire précédent, p. 68 G.

Nouvelles rectifications :

Exp. 349.

Rect.	I.	II.	III.
Poids.	199 gr.	23 gr.	51 gr.
Origine.	Exp. 348 <i>b</i> .	<i>I d.</i>	<i>I c</i> + <i>II c.</i>
<i>a)</i>	- 91° 3 gtt.		
<i>b)</i>	91- 95 128 gr. incol.		95° 39 gr. incol.
<i>c)</i>	95- 96 32 jaune faible	-98° 19 gr.	95-96 7
<i>d)</i>	96-103 23 jaune	Rés. 4	Rés. 6
<i>e)</i>	Rés. 7 id. semi-sol.		

Nouvelle rectification (th. vér. II; P. 762 mm.) d'une partie des Exp. 350. fractions *b* (Exp. 349) :

-92°0	3 gr.
92,0-93,8	104
93,8-94,4	24
94,4-96,0	5
Rés.	6

Il existe donc, à côté du chlorure non saturé ordinaire (Éb. 97°) correspondant au chlorure de Favorski et vraisemblablement $(\text{CH}^3)_5\text{C.CCl} = \text{CH}^2$, un autre chlorure non saturé bouillant vers 95°. Nous nous proposons de chercher ultérieurement à différencier analytiquement les deux chlorures dont nous venons de confirmer l'existence, et à déterminer ainsi définitivement leur constitution.

II. — SUR LE PSEUDOBUTYL-ÉTHYLÈNE PUR.

Le pseudobutyl-éthylène brut, tel qu'il provient de l'action du sodium sur le chlorure non saturé en présence de l'eau, contient, ainsi que je l'ai admis, une certaine quantité de carbure acétylénique et peut-être

une proportion, en tous cas très faible, de carbure saturé.

Pour conclure à la présence de carbure acétylénique dans ce mélange, nous nous sommes appuyé sur la réaction au moyen du nitrate d'argent alcoolique. Cependant la production de cette hexine dans les conditions de l'expérience était un fait nouveau et assez étrange. Nous nous sommes demandé si la précipitation par le réactif argentique n'était pas le fait du carbure éthylénique lui-même, la combinaison métallique de celui-ci étant dans ce cas relativement fort soluble dans l'alcool.

Nous avons d'abord précipité le carbure par une solution alcoolique de nitrate d'argent, mais reconnu bientôt que la purification se fait aussi bien par l'addition du nitrate d'argent solide en présence d'alcool, ce qui facilite singulièrement la manipulation.

Exp. 351. 152 grammes de carbure préparé par la méthode ordinaire ont été additionnés de 300 gr. d'alcool et de 35 gr. de nitrate d'argent. Il se forme une bouillie cristalline; on distille le tout au bain-marie. Le produit distillé se trouble légèrement par addition de nitrate d'argent. On rectifie par une colonne à six plateaux.

38-45°

125 gr.

45-60

5 après lavage à l'eau.

Aucune des deux fractions ne précipite par le nitrate d'argent en solution alcoolique.

Cette expérience démontre que le carbure brut contient 15 % de carbure acétylénique. Cette proportion est certainement un maximum, car malgré tous les soins que l'on peut prendre, il est difficile d'éviter des pertes dans le maniement d'un produit aussi volatil que le pseudobutyl-éthylène.

Une autre purification antérieure à l'expérience que nous venons Exp. 352. de mentionner et qui avait subi des tâtonnements, notamment l'essorage du précipité argentique et deux distillations, a donné, pour 110 gr. de carbure brut, 85 gr. de produit pur. Voici sa rectification (*):

Rect.	I.	II.
Poids.	85 gr.	70 gr.
Origine.		I b.
a)	-40°8 2 gr. (**)	40°9 3 gr.
b)	40,8-43,2 70	40,9-42,3 63
c)	43,2-45,0 5	Rés. 4
d)	Rés. 2	

On voit que le carbure purifié bout très sensiblement à la même température que le carbure brut.

Déshydrogénation du carbure purifié.

30 gr. sont additionnés de 59 gr. de brome (théor. 57 gr.). Le Exp. 353. mélange est liquide, incolore et fumant; il mesure 60 c. c.; on le divise en 6 tubes contenant chacun 40 c. c. KOH alc.; on chauffe deux jours à 150°; on distille à la vapeur d'eau et on sèche sur KOH past. Rect. :

38-40°	16 gr.
40-50	1/2 (***)
Rés.	6

Cette production de carbure acétylénique avec un hexène ne donnant pas la réaction par le nitrate d'argent répond à l'objection que l'on aurait pu faire à nos conclusions antérieures. L'absence de tétraméthyl-éthylène ne fait que confirmer Exp. 174 et la constitution dissymétrique de notre carbure éthylénique.

(*) Thermomètre vérifié I.

(**) Ne donne pas la réaction par le nitrate d'argent alcoolique.

(***) Donne abondamment la réaction avec le nitrate d'argent alcoolique.

Bromhydrine du carbure purifié.

Exp. 354. 32 gr., traités par 240 gr. HBr très conc., pendant trois jours à 100°, ont donné, après distillation d'une légère fraction non attaquée, 60 c. c. de bromure distillant vers 130°. Celui-ci a été chauffé par portions de 20 c. c. avec 40 gr. d'acétate, à 200° pendant deux jours. Un tube ayant sauté, on a recueilli, après lavage, 20 gr. Rectification :

60- 80°	15 gr.
80-120	1
Rés.	2 odeur d'acétine.

Exp. 355. 84 gr. de carbure pur (Exp. 354) et 350 gr. de HBr très conc. et fraîchement préparé ont été chauffés au bain-marie pendant trois jours. La distillation a donné 7 gr. de carbure non attaqué et 70 c. c. de bromure distillant vers 130°. Celui-ci, chauffé avec l'acétate dans les conditions de l'expérience précédente, a donné brut 48 gr.

65-80°	43 gr.
Rés.	5 odeur d'acétine.

On sait que le carbure brut donne naissance, par l'intermédiaire de sa bromhydrine, à une acétine bouillant vers 155° que nous avons mentionnée antérieurement. A côté de ce produit, on observe constamment la formation d'une proportion plus ou moins grande de tétraméthyl-éthylène. La quantité formée de ce dernier carbure paraît plus considérable sous pression ordinaire qu'en tube scellé. Les essais sous pression ordinaire n'ont pu être complétés; ils nécessitent de longues manipulations et sont particulièrement coûteux, étant données les valeurs relatives de $(\text{CH}^5)^5\text{C}.\text{CH} : \text{CH}^2$ et de $(\text{CH}^5)^2\text{C} = \text{C}(\text{CH}^5)^2$; on conçoit que nous ayons plutôt cherché à éviter l'isomérisation du pseudobutyl-éthylène, phénomène d'ailleurs suffisamment établi.

Nous avons pensé arriver à ce résultat en opérant sur le carbure pur, et il nous avait semblé, à priori, que les bromures non saturés provenant de l'addition de HBr au carbure acétylénique pouvaient jouer le rôle d'agent d'isomérisation.

Fait remarquable, l'expérience nous démontre au contraire que l'isomérisation du type dissymétrique $(\text{CH}_3)^3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH}^2$ en type symétrique $(\text{CH}_3)^2 \cdot \text{C} = \text{C} \cdot (\text{CH}_3)^2$ devient pratiquement complète lorsqu'on opère avec le pseudobutyl-éthylène pur.

Dans ces conditions, on pourrait se demander si l'acétine que nous avons isolée, et qui représente seule le type dissymétrique, ne provient pas de l'une des impuretés du carbure brut, à savoir de $(\text{CH}_3)^3 \cdot \text{C} \cdot \text{C} : \text{CH}$. On sait que ce dernier ne donne que péniblement un bibromure avec HBr.

Cette objection ne résiste pas à l'examen; nous avons constaté, en effet, que l'indice de brome de la bromhydrine du pseudobutyl-éthylène brut est très faible. Cette bromhydrine a un point d'ébullition correspondant à un dérivé monobromé, et l'étude de l'acétine, que nous donnons ci-après, établit qu'elle dérive d'un bromure $\text{C}^6\text{H}^{15}\text{Br}$ et non $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{Br}$. D'ailleurs, nous avons démontré que la proportion d'hexine ne dépassait pas 15 %; or, les expériences avec l'acétate accusent une formation d'acétine qui s'élève souvent à 60 % (Exp. 319 V), 75 % (Exp. 359), 80 % (Exp. 356 II).

En réalité, ainsi que nous serons amené à le déduire de la constitution de l'acétine, et contrairement à la notion que nous nous étions d'abord faite des phénomènes, il ne doit pas être question ici d'isomérisation

d'une bromhydrine dissymétrique en bromhydrine symétrique, mais seulement de la fixation de HBr sur le carbure qui peut être *normale* ou *anormale*. A la lumière de cette interprétation, les faits qui précèdent rentrent dans l'ordre, puisque la fixation de HBr sur le carbure pur est normale.

Quoi qu'il en soit, nous avons tenu à confirmer ce résultat en essayant, au point de vue de son action sur HBr, *le même échantillon* de carbure brut dont nous avons retiré les prises d'essais pour les purifications (Exp. 351, 352).

Exp. 356. Après l'action de l'acétate, comme il est dit antérieurement, sur la bromhydrine du pseudobutyl-éthylène brut distillée, la rectification a donné :

Séries.	I.	II.
Produit brut.	179 gr.	82 gr.
- 90°	49 gr.	10 gr.
90-145	9	8
145-160	113	55
Rés.	7	6

Donc, le carbure brut seul, à l'exclusion du carbure pur, donne naissance à des proportions appréciables de dérivé dissymétrique.

Les rendements en ce dernier dépassent généralement 60 %, mais certaines causes encore indéterminées paraissent cependant les influencer considérablement. A ce point de vue, il importe de mentionner ici un essai d'un caractère exceptionnel et qui nous a donné très peu d'acétine.

La bromhydrine avait été préparée avec une solution

d'acide extrêmement concentrée, comme toujours, mais noircie parce qu'elle avait servi à des opérations semblables et avait été conservée pendant longtemps. Le bromure séché pendant trois mois sur CaCl_2 additionné de KOH past., fumait abondamment pendant la distillation :

Séries.	I.	II.	III.	Exp. 357.
Produit brut.	85 gr.			•
- 80°	59 gr.	29 gr.	27 gr.	
80-140	3	2	1	
140-160	12	4	6	
Rés.	4	2	4	

D'autre part, un échantillon de bromhydrine plus ancien, mais qui avait été préparé avec une solution d'acide pure, a donné des résultats conformes à Exp. 356.

A une certaine période de nos recherches, nous nous étions également demandé si l'introduction de tétraméthyl-éthylène dans les tubes à acétate n'aurait pas d'influence sur l'isomérisation que nous pensions s'opérer pendant l'action du bromure. L'expérience a donné tort à cette supposition.

Quatre tubes de même dimension contenant chacun la même Exp. 358. quantité d'acétate. A deux d'entre eux, on a ajouté chaque fois 10 c. c. de tétraméthyl-éthylène. On a chauffé deux jours à 200°.

Séries.	I. avec C_6H^{12} .	II. sans C_6H^{12} .
- 80°	14 gr.	7 gr.
80-145	0,5	0,5
145-155	19	19
Rés.	3	4

Le bromure utilisé avait été préparé comme d'habitude par chauffe de deux jours avec 4 p. d'une solution extrêmement concentrée de HBr.

Exp. 359. On en a préparé un autre échantillon en faisant agir 6 p. du *même* acide très concentré et en chauffant au bain-marie pendant *huit* jours.

77 gr. de bromure ont donné par l'acétate 52 gr.

- 80°	8 gr.
80-145	2
145-157	38
Rés.	4

Nos expériences antérieures nous avaient démontré qu'une longue chauffe du pseudobutyl-éthylène avec HCl donne exclusivement (Exp. 304) un dérivé symétrique. La durée de la chauffe aurait pu être la cause de l'élimination complète du dérivé dissymétrique. Exp. 359 prouve qu'on ne peut arriver à ce même résultat par HBr en prolongeant l'action de la chaleur, et confirme encore l'interprétation à laquelle nous serons amené et l'utilité de la distinction entre les produits normaux et anormaux de l'action des acides halogénés.

III. — SUR L'ALCOOL PINACOLIQUE PRIMAIRE.

J'ai reconnu que l'action de l'acétate de potasse sous pression sur la bromhydrine du pseudobutyl-éthylène donne naissance à une acétine dont je n'ai pas encore fait l'étude.

J'avais supposé que celle-ci correspondrait à l'alcool pinacolique secondaire



en sorte que c'eût été le produit normal de la réaction

de HBr sur le pseudobutyl-éthylène, d'après la règle de fixation des acides halogénés.

Au contraire, ainsi que nous allons le voir, cette acétine représente l'alcool primaire $(\text{CH}^3)^3.\text{C}.\text{CH}^2.\text{CH}^2(\text{OH})$, et le bromure qui lui correspond devient le produit anormal de l'action de HBr sur $(\text{CH}^3)^3.\text{C}.\text{CH} : \text{CH}^2$.

Distillation de l'acétine. — Nous avons réuni la plupart des produits de l'action de l'acétate provenant de nos expériences dès le début.

Rect.	I.	II.	III.	EXP. 360.
Origine.		I c.	II e + I d.	
a)	- 90°	893 gr.	130°	5 gr.
b)	90-140	36	130-145	26
c)	140-160	257	145-151	66
d)	Rés.	32	151-158	150
e)			Rés.	12
				-158° 27 gr.
				Rés. 13

Nous n'avons pas voulu poursuivre nos essais pour préciser le point d'ébullition de cette acétine si précieuse, d'autant plus que nos expériences nous ont démontré que toutes les fractions de la rectification II donnent l'alcool avec la même netteté.

Cette acétine est un liquide incolore possédant une odeur de fruits caractéristique et agréable. Son point d'ébullition peut être déterminé approximativement par Exp. 363.

Saponification de l'acétine. — Elle se fait très simplement par la méthode qui a servi à M. Henry dans la prépara-

tion du glycol. On chauffe pendant une heure, à 200° , à reflux, une partie d'acétine avec trois parties de KOH pulvérisé; on distille ensuite le produit que l'on sèche au carbonate de potasse et que l'on rectifie.

Exp. 361.	Op.	I.	II.
	Poids de l'acétine.	50 gr.	100 gr.
	Produit brut.	30	62
	a) -140°	2 gr.	7 gr.
	b) 140-144	25	47
	c) Rés.	2	7

22 gr. de résidus de plusieurs opérations ont donné

-145°	10 gr.
Rés.	10

Exp. 362. Rectification nouvelle (therm. vér. II; P. 757 mm.) des 72 gr. Exp. 361 b.

142 $^{\circ}$ 6	6 gr.
142,6-143,6	55
Rés.	9

La fraction principale représente l'alcool pinacolique primaire. C'est un liquide incolore qui n'est pas mobile, doué d'une odeur aromatique faible, incomparablement moins forte que celle de l'alcool pinacolique ordinaire.

Refroidi dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, il se trouve transformé en une masse complètement solide à -65° ; en provoquant la fusion de la masse et en la refroidissant à nouveau, la cristallisation ne commence pas à -60° . Le point de congélation est donc situé entre -60° et -65° .

Exp. 363. *Éthérification de l'alcool pinacolique primaire.* — 10 gr. d'alcool (Exp. 362), refroidis dans un mélange de glace et de sel, ont été additionnés de 10 gr. de chlorure d'acétyle pur. La réaction ne

s'établit qu'à la température ordinaire. Après avoir chauffé un peu, on lave à l'eau et l'on sèche à CaCl_2 . Le liquide est rectifié comme suit :

-153°	2 gtt.
153-157	10 gr.
Rés.	2

L'acétine est donc régénérée; son odeur est la même.

Bromure de l'alcool primaire; il ne donne pas de tétraméthyl-Exp. 364. éthylène; il est dissymétrique. — 47 gr. d'alcool pur ont été saturés à froid de gaz bromhydrique; on chauffe en matras scellé; on répète encore une fois ces saturations suivies de chauffe. On recueille après lavage 70 gr. de bromure brut. Celui-ci a été chauffé avec l'acétate (20 c. c. pour 40 gr. d'acétate) à 200° pendant deux jours. Rectification :

- 80°	1 gr. (vers 40°; rien vers 70°)
80-150	0,5
150-155	45
Rés.	5

On voit donc que le bromure de l'alcool primaire régénère l'acétine, sans donner lieu à une isomérisation sensible en dérivé symétrique.

J'ai cherché à provoquer cette isomérisation en me rapprochant des conditions où se fait l'addition de HBr au pseudobutyl-éthylène.

47 gr. d'alcool ayant été transformés en bromure par deux traite-Exp. 365. ments au moyen de HBr gazeux, ce dérivé bromé a été chauffé pendant cent cinquante heures à 100° avec 60 c. c. de HBr conc. Le produit décanté a été lavé et traité par l'acétate, comme il a été dit. Rectification du produit brut (45 gr.) :

- 80°	2 ^{cc} 5 (principalement sous 50°)
80-145	0 ^{cc} 5
145-160	37 gr.
Rés.	4

Nous n'avons donc pas pu réaliser l'isomérisation du bromure de l'alcool primaire dans l'action de l'acétate. Nos essais ont été également infructueux avec les alcalis, ainsi qu'il ressort de l'expérience suivante :

Exp. 366. 48 gr. d'alcool pur ont été convertis en bromure par deux traitements successifs au moyen de HBr. Le produit brut a été chauffé pendant un jour à 150° avec 20 gr. de KOH sol.; après ce traitement, il est resté plus lourd que l'eau. On l'a traité à nouveau par la potasse fondue, un jour à 200°; la densité du produit est restée plus forte que celle de l'eau. On a chauffé alors avec 20 c. c. de KOH alc., un jour à 150°; après ce traitement, il surnageait sur l'eau. La rectification du produit brut (40 gr.) a donné

40-45°	3 c. c. (*)
45-95	0 ^{cc} 1 (rien à 70°)
Rés.	5 gr.

Le bromure de l'alcool primaire (3 c. c.), traité par le brome (1 c. c.), puis la potasse alcoolique à 150°, donne à la vapeur d'eau un produit qui donne avec le nitrate d'argent alcoolique un léger précipité *cristallin*. Notre alcool est donc dissymétrique.

Exp. 367. *Oxydation de l'alcool primaire.* — Opérant sur un produit aussi précieux, nous avons tenu à expérimenter comparativement avec l'alcool pinacolique ordinaire.

Le permanganate en solution acide oxyde l'alcool pinacolique assez nettement en donnant la pinacoline. Qu'il soit possible d'arriver par ce moyen, et sans pertes notables, à une pinacoline absolument pure, c'est une

(*) Odeur du pseudobutyl-éthylène. 1 c. c. par 0^{cc}6 de brome puis KOH alc. donne une superbe réaction par le nitrate d'argent alcoolique.

question sur laquelle nous ne voulons pas encore nous prononcer et qui est sans intérêt actuel (*). En tous cas, la pinacoline ainsi obtenue est identifiée aisément par sa rectification.

En nous plaçant autant que possible dans les mêmes conditions avec l'alcool primaire (que nous supposons à ce moment être l'alcool secondaire), nous avons pris :

Permanganate.	20 gr.	Exp. 368.
Eau.	3 l.	
H ² SO ⁴ conc.	12 gr.	
Alcool primaire.	16	

La réduction est complète en moins de vingt-quatre heures, à froid ; avec l'alcool tertiaire, elle exige plusieurs jours.

On distille à la vapeur 7 gr. de liquide à odeur d'acides gras, dont la rectification a fixé le point d'ébullition vers 155-165° en laissant un léger résidu. Ce résultat aurait pu faire croire à la formation d'acide triméthyl-acétique (éb. 164°). Cependant le produit ne se dissout qu'à moitié dans la potasse, et nous verrons, d'après ce qui sera dit plus loin, qu'il doit être considéré comme un mélange d'acide caproïque avec des produits incomplètement oxydés.

Espérant toujours arriver à isoler la pinacoline, car nous considérons à ce moment notre alcool comme $(\text{CH}^3)^5.\text{C}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}^3$, nous nous sommes adressé à des oxydants moins énergiques.

(*) La méthode eût été intéressante si la synthèse de l'alcool au moyen du bromure d'isopropyle avait donné de bons rendements.

Le peroxyde de sodium s'est montré sans action; l'alcool ainsi traité bouillait rigoureusement à la même température.

Nous avons choisi l'acide chromique. Ce réactif n'a, en effet, qu'une action très faible à froid sur l'alcool pinacolique ordinaire.

Exp. 369. 10 gr. de CrO_3 étant dissous dans 3 litres d'eau, on y a ajouté 10 gr. d'alcool pinacolique ordinaire. L'action n'est nullement sensible, même après plusieurs jours. On a abandonné le mélange à lui-même pendant deux mois, puis distillé à la vapeur d'eau. Le produit surnageant a été séché et rectifié :

104-110	5 gr.,	odeur de pinacoline
110-113	2	id.
Rés.	1	

Lorsqu'on veut activer l'action, elle semble devenir moins nette, et bien que l'odeur de pinacoline soit toujours accusée, il n'est souvent pas possible de la séparer par rectification.

L'oxydation de l'alcool primaire est sensiblement plus facile; elle s'est faite rapidement à froid avec 10 gr. d'alcool pur et 10 gr. d'acide chromique dissous dans un litre et demi d'eau. Il se forme un précipité; on chauffe ensuite quelque temps et on distille à la vapeur 5 gr. Ce produit, soumis à la rectification, donne une première portion (sous 120°) qui n'a aucune ressemblance avec la pinacoline et possède, au contraire, une odeur extrêmement désagréable qui tient du chloral et de l'alcool amylique.

Nous sommes arrivé à de meilleurs résultats en forçant la dose d'acide minéral, en vue d'éviter la formation du précipité. Dans ces conditions, nous avons fait deux essais, l'un avec une dose suffisante d'oxydant en vue de

préciser la nature de l'acide formé, l'autre en vue d'identifier le produit intermédiaire.

Alcool pur	30 gr.	Exp. 371.
Bichromate sodique.	15	
Eau.	1,500	
H ² SO ⁴ conc.	50	

La quantité de bichromate calculée pour enlever H² à l'alcool est 25 gr.

Le mélange devient brun à froid; après quelque temps, on chauffe au bain-marie, puis on distille à la vapeur la solution qui est devenue vert-bleu.

Le produit distillé est acide, mais l'eau qui l'accompagne ne l'est pas; on y ajoute 4 pastilles de potasse, ce qui provoque une alcalinité persistante, et l'on distille une seconde fois à la vapeur 25 gr. de liquide possédant l'odeur très désagréable signalée plus haut. Après dessiccation sur CO³K², il a été rectifié comme suit :

a)	100-115°	4 gr., humide	Exp. 372.
b)	115-137	5	
c)	137-143	11	
d)	Rés.	5 odeur de fruits.	

On voit par cette expérience que la production de l'acide ne peut être évitée même dans ces conditions. Elle entraîne vraisemblablement la formation d'une certaine quantité d'éther caproïque.

Mais, quoi qu'il en soit, la rectification précédente paraît démontrer nettement qu'à côté de l'alcool non attaqué (Exp. 372 c), il se forme un produit intermédiaire entre lui et l'acide et bouillant vers 110°. Pour nous en rendre compte, nous avons soumis les fractions réunies a

et *b* (Exp. 372) à une nouvelle dessiccation sur CO^5K^2 , puis rectifié à nouveau :

Exp. 373.	100-112°	3 gr., humide
	112-113	1
	Rés.	2

Ce produit bouillant à 100-112° est précisément ce liquide à odeur si désagréable se rapprochant de l'alcool amylique et du chloral. Il constitue vraisemblablement l'aldéhyde $(\text{CH}^5)^5.\text{C}.\text{CH}^2.\text{COH}$ correspondant à l'acide que nous allons mentionner. Nous avons vainement cherché, dans les fractions de ce genre, à percevoir l'odeur de la pinacoline à différents moments de la rectification, et à isoler un composé cristallin par action de l'hydroxylamine.

Exp. 374.	Alcool pur.	25 gr.
	Bichromate sodique.	110
	H^2SO^4 conc.	300
	Eau.	1,200

On chauffe au bain-marie pendant un jour. Le produit de la distillation à la vapeur demande pour l'alcalinité 24 pastilles de potasse; on décante 8 gr., et la solution alcaline précipite, par addition d'acide sulfurique, 9 gr. d'huile. Celle-ci, séchée à Ca Cl^2 , a été rectifiée :

185-190°	7 gr.
Rés.	2

Nous avons confirmé ce résultat en extrayant par la potasse les liquides que nous avons recueillis dans les oxydations antérieures; l'acide précipité bouillait avec une remarquable fixité entre 185° et 190°; rien n'a passé sous 185°. Cet acide nouveau $(\text{CH}^5)^5.\text{C}.\text{CH}^2.\text{COOH}$ se congèle à — 11°; c'est un liquide incolore.

Nous pouvons résumer en quelques points l'étude que nous avons faite dans ce chapitre :

1° L'alcool dérivé de l'acétine est dissymétrique (Exp. 367);

2° Il donne naissance à un acide de même grandeur moléculaire; il est, par conséquent, primaire;

3° Son éther bromhydrique ne s'isomérise pas dans les conditions où nous avons opéré (Exp. 364, 365, 366).

IV. — SUR LA RÈGLE DE FIXATION DES ACIDES HALOGÉNÉS AUX ALCOYLÈNES.

Il est une règle assez généralement admise, d'après laquelle les acides halogénés, s'additionnant à des carbures éthyléniques, fixeraient l'élément halogène sur le carbone le moins hydrogéné (Markownikow).

C'est en attribuant à cette règle une certaine généralité que nous avons abordé l'étude du pseudobutyl-éthylène; elle était d'ailleurs sans grande importance pour nous, puisque nous avons eu seulement en vue la nature symétrique ou dissymétrique du produit.

En abordant l'étude plus suivie de la bromhydrine du pseudobutyl-éthylène, étude dont nous avons publié les résultats dans le chapitre III de ce mémoire, nous avons cherché à nous rendre compte par la bibliographie de l'idée qui a généralement cours sur la fixation des acides halogénés en général.

Cette fixation n'est pas indépendante des conditions dans lesquelles elle s'opère, et si $\text{CH}^2 = \text{CH}^2\text{Br}$ donne, avec HBr , $\text{CH}^3\text{-CHBr}^2$, il donne aussi $\text{CH}^2\text{Br.CH}^2\text{Br}$. Le bromure d'allyle $\text{CH}^2 : \text{CH.CH}^2\text{Br}$ donne à sec princi-

palement $\text{CH}^2\text{Br}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Br}$ et, en présence de dissolvants, $\text{CH}^5.\text{CHBr}.\text{CH}^2\text{Br}$.

Pour s'en tenir à des renseignements bibliographiques de date récente, Michaël et Leighton (*) ont constaté que HI, se fixant sur le propylène, donne, à côté de l'iodure secondaire, de petites quantités d'iodure primaire.

Plus récemment, Ipatief et Dekhanof (**) ont reconnu que, avec HBr en solution acétique, $(\text{CH}^5)^2.\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}^2$, donne un mélange de $(\text{CH}^5)^2.\text{CH}.\text{CHBr}.\text{CH}^5$ et de $(\text{CH}^5)^2.\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Br}$, tandis que par une solution aqueuse d'acide, c'est uniquement le bromure secondaire qui se forme. Des faits analogues ont été constatés pour le triméthyl-éthylène (***) et l'isobutylène (iv).

Dans un mémoire ultérieur, Ipatief et Dekhanof (v) ont constaté que HBr est le seul des acides halogénés qui ne se conforme pas à la règle de Markownikow. Ils signalent la comparaison instructive qui suit :

$=\text{C}=\text{CH}^2$	donnent	6 à 7 %	de bromure	primaire
$-\text{C}=\text{CH}^2$	—	10 à 15	—	—
$-\text{CH}=\text{CH}^2$	—	50	—	—

(*) *Journ. f. prakt.* (2), 60, 409-486, d'après *Chem. Centralbl.*, 1900, I, 248.

(**) *Journal Soc. phys. chim. russe*, 35, 86-88 (1903), d'après *Bull. Soc. chimique* (3), 32, 39.

(***) *Ibid.*

(iv) IPATIEF et OGONOWSKI, *Berichte*, 36, 1988-1990 (1903).

(v) *Journ. Soc. phys. chim. russe*, 36, 659-669 (1904), d'après *Bull. Soc. chimique*, (3), 34, 1102.

Ces expériences reconnaissent donc la possibilité d'arriver à des produits « anormaux » en opérant en solution acétique; mais il serait irrationnel de prendre cette conclusion au pied de la lettre, et on doit toujours s'attendre à rencontrer des produits du même genre en solution aqueuse.

Sans donc nous arrêter plus que de raison à une règle toujours sujette à caution, si nous cherchons à nous éclairer sur la constitution des produits de l'action de HBr sur le pseudobutyl-éthylène, nous voyons, fait capital, que le bromure de notre alcool primaire ne s'isomérise pas et ne donne pas de tétraméthyl-éthylène dans les conditions où nous avons opéré.

Vraisemblablement donc, le tétraméthyl-éthylène, qui se forme dans l'action de l'acétate ou d'autres réactifs sur le bromure brut, ne provient pas de l'isomérisation du bromure primaire qui s'y trouve, et cela est si vrai qu'en opérant sur le carbure pur, on n'obtient pas d'acétine et que la transformation en tétraméthyl-éthylène est pour ainsi dire complète.

Entre le phénomène qui intéresse le carbure pur et celui qui a pour siège le carbure brut, c'est certainement le premier qui doit attirer principalement notre attention, car il est vraisemblablement *normal*. Et cette interprétation se trouve concorder avec la règle de Markownikow; d'après elle, également, la réaction est normale. Nous verrons, en effet, que ce bromure, qui serait *virtuellement*



se compose *réellement* comme



Quant au carbure brut, il donne naissance, comme nous l'avons vu, à un bromure qui fournit 60 à 80 % d'acétine, seul composé dissymétrique de la réaction. Les impuretés du carbure brut jouent donc ici le rôle obscur que remplit l'acide acétique dans les expériences de M. Ipatief. Bien mieux, si on examine le tableau extrait des recherches de ce savant, on remarque que notre carbure



se trouve parmi ceux susceptibles de donner la plus forte proportion de dérivés anormaux.

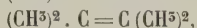
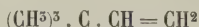
Rappelons encore nos recherches au sujet de la fixation de HCl sur le pseudobutyl-éthylène (Exp. 185 à 193 et 304). La réaction est complètement normale et ne donne pas trace d'un dérivé fournissant une acétine. Cela concorde avec les expériences des mêmes savants russes, qui n'ont jamais obtenu de dérivés anormaux avec l'acide chlorhydrique.

Nos résultats expérimentaux sont donc parfaitement d'accord avec les recherches de M. Ipatief et de ses collaborateurs, mais ils rendent nécessaire l'extension de leurs conclusions. En effet, *l'acide bromhydrique ne donne pas seulement des dérivés primaires en solution acétique, mais aussi en solution aqueuse* dans certains cas, comme celui du pseudobutyl-éthylène brut, et sous l'influence de certaines actions qu'il est impossible de préciser actuellement.

Il doit donc être permis de parler, dans le cas qui nous occupe, de la fixation normale de HBr (pseudobutyl-éthylène pur) et de la fixation anormale (carbure brut).

Le phénomène normal donne un bromure qui ne

fournit que du tétraméthyl-éthylène ; les deux carbures



dès l'instant qu'ils se comportent normalement avec HBr, ne donnent qu'un seul et même bromure, conséquence de la plus haute importance pour l'étude de la constitution de la pinacoline.

V. — SUR LES ALCOOLS PINACOLIQUES SECONDAIRE ET TERTIAIRE.

Deux méthodes absolument comparables et très simples se présentent pour opérer concurremment les synthèses de l'alcool pinacolique tertiaire et de l'alcool pinacolique secondaire. Ce sont des applications de la méthode de Grignard, d'une part à l'action de l'acétone sur les éthers de l'alcool propylique secondaire, d'autre part à l'action de l'aldéhyde sur les éthers haloïdes du triméthylcarbinol.

1° *Alcool tertiaire.*

Nous avons essayé la synthèse de l'alcool tertiaire dans l'espoir d'utiliser avantageusement, pour l'obtention de dérivés pinacoliques, les quantités considérables d'alcool isopropylique que nous avons recueillies au cours de nos recherches. Un essai a suffi à nous démontrer qu'il n'y a rien à faire dans ce sens.

Mais si cette méthode n'a actuellement aucun intérêt pratique pour remplacer l'hydrogénation de l'acétone par le sodium, si même elle ne semble pas pouvoir jamais

entrer en concurrence avec elle à ce point de vue, elle n'en a pas moins un réel intérêt comme point de comparaison avec l'alcool, qui, de par sa synthèse, devrait être secondaire.

Dans le cas qui nous occupe, la réaction est la suivante :



On opère comme d'ordinaire (*) en faisant agir une molécule de bromure d'isopropyle sur 24 gr. de magnésium. L'action est accompagnée d'un dégagement gazeux, fait signalé dans certains cas par M. Grignard et qui constitue vraisemblablement ici le principal défaut de la méthode. Sur la solution organo-magnésienne, on fait agir 1 molécule d'acétone sèche.

EXP. 375. 12 opérations de 123 gr. de bromure ont donné environ 105 gr. de produit bouillant vers 120° après dessiccation au moyen de carbonate de potasse.

Ce produit, bouillant vers 120°, ne se congèle pas à 0°.

EXP. 376. 142 gr. de fractions du même genre ont été soumis comme suit (rect. I) à une nouvelle rectification (therm. vér. II, P. 768^{mm5}).

Rect.	I.	II.
Poids.	142 gr.	62 gr.
Origine.		1 d.
a)	-118°4	8 gr.
b)	118,4-119,5	30
c)	119,5-120,4	25
d)	120,4-122,0	62
e)	Rés.	46
		47 gr.
		14
		9

Songeant à la difficulté que l'on éprouve à obtenir un

(*) *Ann. de chimie et de physique* (7), 24, 462 (1901).

alcool pinacolique exempt de pinacoline, nous avons espéré arriver à un liquide bouillant plus nettement en hydrogénant le produit brut. Dans ce but, 160 gr. de différentes fractions voisines de 120° ont été traités par 50 gr. de sodium.

Brut, 140 gr.

EXP. 377.

a)	-119°	45 gr.
b)	119-121	68
c)	121-122	14
d)	Rés.	15

Nouvelle rectification de Exp. 377 b (68 gr.) avec therm. vér., II. EXP. 378.

118°4	10 gr.
118,4-119,4	26
119,4-120,2	19
120,2-121,5	11
Rés.	4

Comme on le voit, cet essai, sans être cependant plus net que le précédent, maintient le point d'ébullition vers 120°.

Enfin les têtes de ces opérations (Exp. 375), après fractionnement de l'éther, n'ont donné absolument rien entre 70 et 115°. Vers 120°, on a recueilli 20 gr., qui ont été rectifiés comme suit :

115°	24 gr.	EXP. 379.
115-119	12	
119-122	37	
Rés.	4	

Au moyen de fractions distillant vers 120° dans ces Exp. 380.

diverses opérations, il est facile de passer au tétraméthyl-éthylène. On transforme en bromure par HBr gazeux en tube scellé jusqu'à ce que le mélange reste fumant après la chauffe. Le bromure, chauffé à reflux, au bain-marie, avec KOH dilué, donne du tétraméthyl-éthylène à odeur caractéristique et bouillant nettement à 70-75°.

En essayant l'application que je viens de décrire de la méthode de Grignard, nous avons eu primitivement en vue d'arriver à la pinacoline elle-même par oxydation de l'alcool. On sait que cette transformation de l'alcool en pinacoline est assez nette; si elle ne conduit pas à une pinacoline absolument pure, elle fournit néanmoins un produit que l'on peut aisément identifier.

Il n'en est pas de même de l'alcool synthétique : l'oxydation ne donne de la pinacoline que l'odeur, et il est impossible de séparer une fraction sous 110°. Cet insuccès nous semble lié à cette circonstance particulière, que toutes les fractions vers 120° ont une odeur qui se rapproche singulièrement de celle de l'oxyde de mésityle. La présence de ce dernier est plus que vraisemblable et se trouve confirmée par la présence d'aldéhyde crotonique dans la réaction parallèle où intervient l'aldéhyde. Elle est la conséquence du dégagement gazeux que l'on constate dans l'action du bromure sur le magnésium, car, dans ces conditions, l'acétone se trouve en excès et il est impossible de déterminer la proportion qu'il faut en employer.

Quoi qu'il en soit, les essais que nous venons de relater suffisent à fixer approximativement vers 120° le point d'ébullition du produit principal de la réaction. Sa nature d'alcool est prouvée par la formation du bromure et la production du tétraméthyl-éthylène.

D'ailleurs, ces essais démontrent qu'il est impossible d'arriver, par la voie que nous avons suivie, à l'alcool pinacolique pur, avec les moyens dont nous disposons actuellement.

Concluons que, dans ce qu'il a été donné d'observer, l'alcool auquel la méthode synthétique donne la constitution $(\text{CH}_3)_2\text{COH.CH.}(\text{CH}_3)_2$, se comporte comme l'alcool pinacolique. Il a approximativement le même point d'ébullition, et donne comme lui, et avec la même facilité, le tétraméthyl-éthylène.

2° Alcool secondaire.

La synthèse de Grignard appliquée au bromure de butyle tertiaire en faisant agir sur sa combinaison magnésienne l'aldéhyde ordinaire, subit les pertes que l'auteur a signalées lui-même, et provenant de l'action du métal sur le bromure. Les rendements sont absolument déplorable, mais nous avons eu en vue ici, non pas de préparer un produit pur, mais de rechercher les différences qui pourraient exister entre lui et l'alcool pinacolique ordinaire, et cela simplement au point de vue des réactions qui nous ont servi dans l'étude de ce dernier.

L'action de la solution de bromure sur le magnésium est particulièrement difficile à régler. Si on refroidit trop le mélange, la réaction devient tumultueuse par une légère élévation de température; plusieurs opérations ont été perdues de la sorte.

Dans chaque opération, on met en œuvre 137 gr. de bromure.

Le résidu de la distillation de l'éther, après décompo-

sition du produit magnésien, a donné par rectification, après dessiccation, par CO^3K^2 :

Exp. 381.		4 op.	4 op.
	a) - 90°	22 gr.	29 gr.
	b) 90 - 110	13	15
	c) 110 - 125	34	34
	d) Rés.	18	16

Exp. 382. Rectifications nouvelles :

Rect.	I.	II.
Poids.	51 gr.	68 gr.
Origine.	Exp. 381 a.	Exp. 381 c.
a)	- 60° éther.	- 113° 13 gr. semi-sol.
b)	60 - 80 9 gr. semi-sol.	113 - 116 7
c)	80 - 90 3	116 - 125 35
d)	Rés. 3 sol. noir.	Rés. 10

Toutes ces fractions possèdent l'odeur des produits de condensation de l'aldéhyde acétique. La principale notamment (116-125°) possède l'odeur d'abord agréable, puis vive et pénétrante, caractéristique de l'aldéhyde crotonique. Toutes les fractions sous environ 110° contiennent un produit cristallisé qui paraît difficile à séparer par fractionnement, car il passe à la distillation dans une échelle de température assez étendue; il y a lieu de croire que c'est également un produit de condensation de l'aldéhyde.

Nous avons considéré la fraction 116-125° (Exp. 382 II c) comme un alcool hexylique. Son origine lui assignerait la constitution $(\text{CH}^3)^5.\text{C}.\text{CHOH}.\text{CH}^3$ et il devrait être différent du produit obtenu par le bromure d'isopropyle $(\text{CH}^3)^2.\text{CH}.\text{COH}.\text{CH}^3$.

Pour différencier notre nouvel alcool, nous avons

choisi la meilleure des méthodes utilisées par nous antérieurement, pour caractériser les produits d'addition de HBr au pseudobutyl-éthylène.

Les 35 gr. (Exp. 382 II c) ont été transformés en bromure par Exp. 383. deux saturations au moyen de HBr gazeux, en chauffant en tube scellé au bain-marie. Il s'est séparé une certaine quantité d'eau. Le bromure bien lavé et soigneusement séché à chaud au moyen de CaCl_2 , a été additionné de quelques pastilles de potasse. Après vingt-quatre heures, on a rectifié. Brut, 40 gr.

- 115°	2 gr.
115 - 125	33
Rés.	2 fume.

Les 33 gr. sont traités à 200° pendant deux jours par 60 gr. d'acé- Exp. 384. tate. Brut, 12 gr.

67 - 73°	9 gr.
Rés.	3

Le bromure de notre nouvel alcool se comporte donc avec l'acétate comme la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène et comme le bromure obtenu par le bromure isopropylique.

Au regard de cette réaction, les deux bromures $(\text{CH}_3)_5\text{C}.\text{CHBr}.\text{CH}_3$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CBr}.\text{CH}_3$ sont donc représentés par un seul et même produit.

Il est regrettable que nous n'ayons pu identifier directement les deux alcools dont nous venons de signaler la synthèse, mais avec des méthodes de ce genre, il ne faut pas penser à mener à bonne fin cette identification directe. Pour se convaincre des difficultés inhérentes à cette question, il suffira de voir comment nous avons opéré les rectifications de l'alcool pinacolique ordinaire (Exp. 208).

Peut-être pourrions-nous réunir plus tard les docu-

ments pour résoudre définitivement ce problème, mais, en attendant, les réactions que nous avons étudiées suffisent à nos conclusions, puisque, à *ce point de vue*, il y a identité entre les alcools pinacoliques secondaire et tertiaire.

VI. — CONSTITUTION DE LA PINACOLINE ET DE L'ALCOOL PINACOLIQUE.

Les recherches qui précèdent introduisent dans l'étude de la constitution de la pinacoline et de ses dérivés des aperçus nouveaux qu'il importe de faire entrevoir.

Bien que l'alcool pinacolique se comporte *réellement* comme un dérivé du tétraméthyl-éthylène dans les réactions qui peuvent être interprétées sans ambiguïté, bien que la synthèse par le bromure d'isopropyle confirme cette constitution, il n'en est pas moins vrai de dire que cet alcool peut être considéré comme *virtuellement* dissymétrique, puisqu'on y arrive par le bromure du triméthylcarbinol.

En d'autres termes, la formule $(\text{CH}^3)_5\text{C}.\text{CH}(\text{OH})\text{CH}^3$, dissymétrique, subirait une transposition moléculaire, c'est-à-dire une isomérisation spontanée, pour se transformer en formule symétrique $(\text{CH}^3)_2.\text{CH}.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}^3)_2$.

Ne peut-on pas admettre d'après cela que la pinacoline qui serait réellement $(\text{CH}^3)_5\text{C}.\text{CO}.\text{CH}^3$ donnerait un alcool virtuellement $(\text{CH}^3)_5\text{C}.\text{CH}(\text{OH})\text{CH}^3$, mais qui deviendrait réellement $(\text{CH}^3)_2.\text{CH}.\text{COH}(\text{CH}^3)_2$? N'est-ce pas là un moyen de sauver la constitution cétonique de la pinacoline?

Cette argumentation a le défaut de toutes celles que

l'on a produites dans la discussion de la formule de la pinacoline, en ce sens qu'elle s'appuie sur le principe d'une formule unique, principe qui est précisément en cause ici. Entre la constitution réelle et la constitution virtuelle de l'alcool pinacolique, elle choisit arbitrairement la seconde.

Mais cherchons si ce choix arbitraire peut nous donner des éclaircissements, ou coordonner utilement les faits pour la suite de notre étude.

La pinacoline serait donc, *dans cette hypothèse*, représentée par la formule de Butlerow. Cependant, si les faits analytiques concordent, dans ce cas, il n'en est aucunement de même de ceux que nous enseigna la synthèse :

1° La pinacoline qui serait $(\text{CH}^5)^5\text{C}.\text{CO}.\text{CH}^5$ s'obtient, il est vrai, par $(\text{CH}^5)^5.\text{C}.\text{CBr}^2.\text{CH}^5$; mais elle se prépare aussi par le même réactif, et dans les mêmes circonstances, par $(\text{CH}^5)^2.\text{CBr}.\text{CBr}.\text{(CH}^5)^2$;

2° La pinacoline qui serait $(\text{CH}^5)^5.\text{C}.\text{CO}.\text{CH}^5$ s'obtient, il est vrai, par $(\text{CH}^5)^5.\text{C}.\text{COCl}$ sur $\text{Zn}(\text{CH}^5)^2$; mais elle se prépare aussi par déshydratation d'un composé symétrique, la pinacone $(\text{CH}^5)^2\text{C}(\text{OH}).\text{C}(\text{OH})(\text{CH}^5)^2$.

Malgré cet ensemble de preuves qui appuient d'une manière si remarquable nos conclusions antérieures, faisons encore une concession aux partisans de la formule cétonique et, dans les faits de la synthèse, éliminons encore ceux qui seraient contraires à la formule dissymétrique.

Un choix de ce genre, quelque arbitraire qu'il soit, pourrait, dans certains cas, nous amener à des conclusions justes et fécondes. Pour cela, il devrait arriver à éliminer pour la suite les faits contradictoires.

Dans le cas qui nous occupe, toutes les réactions de l'alcool pinacolique devraient être parfaitement d'accord avec la formule symétrique.

Hâtons-nous de dire qu'il n'en est pas ainsi.

Dans l'hypothèse que nous avons admise pour un instant, la pinacoline serait $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ et donnerait par suite d'une transposition moléculaire dans son hydrogénation $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_3)_2$. Or ce dernier alcool se comporte, il est vrai, dans le cas que l'on sait, comme un dérivé du tétraméthyl-éthylène; mais par oxydation, il régénère la pinacoline, et cette réaction est en contradiction absolue avec notre hypothèse. Pour l'expliquer, on est forcé d'admettre soit la formule dissymétrique de l'alcool, soit la formule symétrique de la pinacoline.

En d'autres termes, la transformation de la pinacoline en alcool est une réaction réversible, et il n'est pas possible qu'elle s'accompagne d'une véritable transposition moléculaire, puisque celle-ci, par sa notion même, est essentiellement irréversible.

L'argumentation que nous venons d'essayer en faveur de la formule cétonique de la pinacoline, nous pourrions la redire pour la formule oxyde. Toute l'histoire de l'alcool pinacolique ne supporte aucune contradiction dans cette hypothèse, mais par contre, c'est sur l'action de PCl_5 que se reportent toutes les difficultés. Pour ne citer qu'un fait simple, il nous paraît absolument impossible d'expliquer que la pinacoline $(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2$



donne, par PBr_5 , $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$, et celui-ci, par l'eau $(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2$.



Mais ici la question est beaucoup plus épineuse, car nous manquons de toute l'argumentation intéressant l'alcool et qui a fait l'objet principal de ce mémoire. L'étude des bromures n'est pas aussi complète, leur individualité chimique difficile à établir, et leur synthèse paraît impossible par des méthodes indépendantes de la pinacoline, comme nous l'avons réalisée dans une certaine mesure pour l'étude des alcools.

D'ailleurs, le fait le plus saillant de la série dissymétrique est la transformation complète, dans les conditions « normales », du pseudobutyl-éthylène en tétraméthyl-éthylène; cette isomérisation, établie par une longue suite d'expériences, dément la supposition longtemps admise de la prédominance d'un type sur l'autre au point de vue de la stabilité.

Pour conclure, nous tenons pour certain qu'il est impossible de maintenir pour la pinacoline la formule cétonique et que l'on chercherait vainement en la prenant pour guide à coordonner les réactions de la pinacoline et de son alcool. Les difficultés ne sont pas moins grandes pour la formule oxyde.

Le phénomène qui se reproduit d'une manière constante dans ce chapitre est celui du déplacement de l'équilibre qui s'opère, suivant les cas, dans le sens soit de la formule symétrique, soit de la formule dissymétrique.

Seule une formule au moins double peut rendre compte de ces réactions.

Sur l'acide difluorchloracétique; par Fréd. Swarts.

J'ai eu l'occasion de signaler antérieurement la résistance notable qu'oppose l'acide difluoracétique à la bromuration ou la chloruration (*).

Les nouvelles recherches que j'ai tentées en vue d'obtenir l'acide difluorbromacétique ne m'ont pas donné de résultats bien satisfaisants. La bromuration complète exige un temps fort long. Elle ne se fait, d'ailleurs, qu'en présence du fer et à une température assez élevée. J'ai pu chauffer de l'acide difluoracétique, avec une quantité équimoléculaire de brome, pendant trois semaines à 155°, sans qu'il se développât une pression sensible dans les tubes. Le bromure ferrique accélère sensiblement la bromuration, mais il faut encore quarante jours pour que la réaction soit complète à 160°.

Malheureusement, comme pour la plupart des bromurations effectuées sur des combinaisons fluorées, la réaction est irrégulière: le verre participe à la transformation, le bromure ferrique se transforme aussi partiellement en fluorure et l'on obtient surtout des acides acétiques bromés. Aussi le rendement en acide bromdifluoracétique est-il des plus mauvais, ce qui ne m'a pas engagé à poursuivre l'étude de cette réaction.

J'avais également essayé, mais sans succès, de chlorer l'acide difluoracétique bouillant. J'ai reconnu depuis

(*) *Sur l'acide difluoracétique*. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], 1903, n° 6.)

qu'il est possible de produire cette réaction à froid, à l'intervention de la lumière solaire, sans complications secondaires et avec un rendement presque théorique.

J'ai effectué la réaction dans un ballon de verre, auquel étaient soudés deux tubes à robinet. J'y ai introduit de l'acide difluoracétique anhydre et l'ai rempli ensuite de chlore sec. L'absorption de celui-ci n'a lieu que sous insolation directe. Relativement facile au début, elle ne se fait plus qu'avec une lenteur extrême lorsque la transformation est presque achevée. La chloruration de 12 grammes d'acide a exigé environ un mois (mi-août à mi-septembre 1905). Lorsque la coloration jaune de l'atmosphère avait disparu, je déplaçais l'acide chlorhydrique formé par une nouvelle quantité de chlore sec. Il n'est pas avantageux de faire traverser l'appareil par un courant continu de chlore; en raison de la grande lenteur de la réaction, on perd presque tout le produit par entraînement.

Il ne se fait aucune attaque du verre; celui-ci reste absolument transparent jusqu'à la fin de l'opération.

Le produit de la réaction est liquide au-dessous de 18°; lorsque la température s'abaisse, il se prend en grandes tables cristallines rhombiques.

Pour le purifier, j'ai commencé par évacuer le ballon à plusieurs reprises, afin d'enlever complètement l'acide chlorhydrique et le chlore; j'ai distillé ensuite le liquide; il bout entièrement entre 120° et 125°5. En rectifiant, j'ai isolé un produit bouillant à 121°5 et qui se congèle en beaux fusibles fondant à 18°5. Par une série de cristallisations fractionnées, je suis parvenu à élever son point de fusion à 22°9.

Ce résultat a été obtenu après sept congélations partielles suivies de décantation des eaux mères.

Un dosage de chlore m'a donné le résultat suivant :

0^{gr}5336 de substance ont fourni 0^{gr}5828 AgCl,
soit 0^{gr}1441 Cl ou 27.01 %.

Calculé pour CCl Fl₂ CO₂ H : 27.13 %.

L'analyse du sel de baryum a confirmé ce résultat.

0^{gr}2605 de sel de baryum ont donné 0^{gr}1531 de BaSO₄,
soit 0^{gr}09005 Ba ou 34.57 %.

Calculé pour (CCl Fl₂.CO₂)₂ Ba : 34.64 %.

Le composé nouveau est donc bien l'acide difluorchlor-acétique CFl₂Cl.CO₂H.

Cet acide ressemble absolument par ses propriétés physiques aux autres acides acétiques trisubstitués, mais étant sensiblement plus volatil, il possède une odeur plus prononcée et fume à l'air. Il reste facilement en surfusion; la présence de petites quantités d'eau abaisse fortement son point de fusion.

La mesure de sa conductibilité électrique à 25° donna comme valeur moyenne de trois séries de mesure :

Solution.	Conductibilité.
$\frac{n}{16}$	350.5
$\frac{n}{32}$	367.3
$\frac{n}{64}$	379.8
$\frac{n}{128}$	386.6
$\frac{n}{256}$	389.5
	391.0

La conductibilité électrique du sel de sodium est de 83 à la dilution $n/_{32}$, de 86.3 à la dilution $n/_{64}$; sa conductibilité limite est donc 96.3; ce qui assigne à l'ion $\text{CClFl}_2\text{CO}_2$ la vitesse de transport 45.3. La conductibilité limite de l'acide difluoracétique est ainsi de 392.5; son coefficient d'ionisation aux dilutions étudiées a pour valeurs :

Dilution.	Coefficient d'ionisation.
$\frac{n}{16}$	89.34
$\frac{n}{32}$	93.63
$\frac{n}{64}$	96.82
$\frac{n}{128}$	98.55
$\frac{n}{256}$	99.66

La détermination de la constante d'ionisation est impossible, étant donnée l'importance de la dissociation électrolytique.

Le tableau ci-dessous permet la comparaison des coefficients d'ionisation des acides trichloracétique (*), dichlorfluoracétique (**) et difluorchloracétique.

(*) OSTWALD, *Ueber die Affinitätsgrosse organische Säuren.* (ZEITSCHR. FÜR PHYSIK. CHEM., t. III.).

(**) F. SWARTS, *Sur la conductibilité électrique de l'acide dichlorfluoracétique.* (MÉM. COUR. IN-8° DE L'ACAD., t. LI.)

Dilution.	$\text{CCl}_3 \text{CO}_2 \text{H.}$	$\text{CCl}_2 \text{Fl CO}_2 \text{H.}$	$\text{CCl Fl}_2 \text{CO}_2 \text{H.}$
$\frac{n}{16}$	—	88.8	89.3
$\frac{n}{32}$	90.1	92.6	93.6
$\frac{n}{64}$	93	95.5	96.8
$\frac{n}{128}$	95	97	98.5

L'acide difluorchloracétique est donc plus ionisé que l'acide monofluordichloracétique. La substitution successive d'un, puis de deux atomes de chlore dans l'acide trichloracétique a pour effet d'exalter chaque fois le caractère acide. Le remplacement du deuxième atome de chlore possède, à cet égard, une influence un peu moindre que le remplacement du premier. Le rapport du coefficient d'ionisation à des dilutions 32^e normales est de 1.025 pour les acides dichlorfluoracétique et trichloracétique; de 1.013 pour les acides difluorchloracétique et dichlorfluoracétique. C'est d'ailleurs un fait d'observation générale que la substitution d'un atome par un radical plus négatif dans le chaînon hydrocarboné d'un acide augmente d'autant moins le caractère acide de ce dernier que la substitution se répète plus souvent.

Les sels de l'acide difluorchloracétique sont, en général, très solubles dans l'eau et l'alcool; ils sont difficiles à purifier par cristallisation, en raison de cette excessive

solubilité, ne cristallisant que lorsque la solution est devenue sirupeuse. L'acétone et l'éther ne les précipitent pas de leurs solutions alcooliques, tout au moins pour les sels de potassium, de sodium et de baryum. Il en est de même pour le benzol, si l'on n'emploie pas un très grand excès de cet hydrocarbure (plus de dix fois le volume de la solution alcoolique).

Lorsqu'on parvient à les séparer par addition d'une très forte quantité de benzol, ce n'est pas à l'état cristallin, mais sous forme d'une solution aqueuse très concentrée, le sel absorbant l'eau que renferme toujours le dissolvant.

Les quelques sels étudiés et décrits ont été obtenus en neutralisant l'acide par les carbonates correspondants.

Le *difluoracétate de potassium* est extrêmement soluble, forme facilement des solutions sursaturées, mais n'est pas déliquescent.

Il se présente à l'état d'une masse cristalline radiée.

Le *difluorchloracétate de sodium* ressemble beaucoup au sel de potassium ; il est hygroscopique.

Le *difluorchloracétate de baryum*, obtenu en évaporant dans le vide sa dissolution alcoolique, se présente comme une masse cristalline blanche, déliquescente. (Analyse : voir plus haut.)

Le *difluorchloracétate d'argent* est remarquable par son peu de stabilité.

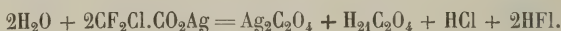
Lorsqu'on neutralise une dissolution d'acide difluorchloracétique par le carbonate d'argent et qu'on évapore dans le vide la solution filtrée, il se sépare d'une manière continue un précipité blanc, partiellement cristallisé ; en même temps la liqueur devient acide. Le résidu d'évaporation n'est que partiellement soluble dans l'alcool, qui dissout le difluorchloracétate d'argent.

Le composé argentique insoluble se dissout en partie dans l'acide nitrique, la portion insoluble étant constituée de chlorure d'argent.

La dissolution nitrique précipite par neutralisation; le sel d'argent qui se sépare est de l'oxalate d'argent. Un dosage d'argent donne 70.3 % d'argent.

Calculé pour C_2O_4Ag : 70.46 %.

Il y a donc hydrolyse du difluorchloracétate, d'après l'équation



L'acide chlorhydrique passe naturellement à l'état de chlorure d'argent.

Il est aisé de constater à la corrosion du cristalliseur qu'il se fait également de l'acide fluorhydrique.

Le même dédoublement se produit en solution alcoolique, mais l'acide difluorchloracétique, mis en liberté aux dépens de son sel d'argent et de l'acide chlorhydrique formé par hydrolyse, éthérifie l'alcool; il se fait du difluorchloracétate d'éthyle, dont la formation est reconnaissable à l'odeur caractéristique des éthers acétiques trihalogénés. La réaction est d'ailleurs incomplète et l'on parvient, surtout lorsqu'on évapore rapidement la solution alcoolique, à isoler des cristaux de difluorchloracétate d'argent. Ces cristaux se troublent au contact de l'eau, par suite de leur décomposition en chlorure et oxalate d'argent insolubles.

Le même phénomène d'hydrolyse se produit lorsqu'on chauffe les difluorchloracétates alcalins ou alcalino-terreux avec un excès de soude caustique.

On sait que les sels d'acides acétiques trihalogénés,

chauffés avec les bases, se transforment en formiates et en méthanes trihalogénés.

J'avais prévu la même réaction pour les sels de l'acide difluorchloracétique et j'espérais obtenir de la sorte le difluorchlorméthane CHClFl_2 , qui doit être gazeux à la température ordinaire.

J'ai chauffé dans un petit ballon, relié à un gazomètre de Bunsen, un centième de molécule-gramme de difluorchloracétate de baryum avec un dixième de molécule-gramme de soude caustique, en solution à 20 %. L'expérience fut poursuivie pendant vingt-quatre heures, à une température voisine de 100° , et je n'ai pas constaté de dégagement de gaz autre que celui qui résultait de la dilatation de l'air, soit 5 centimètres cubes, tandis que j'eusse dû récolter environ 240 centimètres cubes de difluorchlorméthane.

Il s'est produit, par contre, un précipité cristallin abondant dans le ballon; je l'ai épuisé, après filtration, par l'acide acétique, qui laissa un résidu important formé d'oxalate et de fluorure de baryum. La solution alcaline renfermait une forte proportion de chlorure et ne réduisait pas le nitrate d'argent ammoniacal d'une manière sensible.

L'acide difluorchloracétique ne se transforme donc pas sous l'action des alcalis en formiate et en un méthane trihalogéné. Le chaînon - CClFl_2 y est lié beaucoup plus solidement au carboxyle que le radical chloroformique C(Hal)_3 dans les autres acides acétiques trihalogénés et notamment dans l'acide dichlorfluoracétique. Par contre, l'acide difluorchloracétique est moins résistant à l'hydrolyse que l'acide monofluoré, comme le prouve nettement la décomposition facile de son sel d'argent.

Ce fait est à rapprocher d'un phénomène similaire que j'ai observé pour les dérivés fluochlorés du toluol. J'ai constaté que le dichlorfluortoluol $C_6H_5CCl_2Fl$ s'hydrolyse beaucoup moins rapidement pour donner l'acide benzoïque que le difluorchlortoluol $C_6H_5CClFl_2$, tandis que le trifluortoluol $C_6H_5CF_3$ ne s'hydrolyse pas.

Le radical $-CClFl_2$ serait donc moins résistant à l'action de l'eau que le chaînon $-CCl_2Fl$. Étant donnée la solidité des liens unissant le fluor au carbone, il est très probable que c'est à l'atome de chlore restant qu'appartient l'activité plus grande du groupement $CClFl_2$. Le voisinage de l'atome de fluor a ainsi pour effet d'augmenter la mobilité des autres halogènes et, ^{et surtout} semble-t-il, d'autant plus que le nombre d'atomes de fluor est beaucoup plus grand par rapport à celui des atomes d'halogène adjacents.

L'acide bromfluoracétique fournit un autre exemple de faits analogues (*), et j'ai d'ailleurs eu à maintes reprises l'occasion de signaler le fait que la fluoruration double d'un composé bichloré ou bibromé est plus rapide que la substitution du premier atome de chlore ou de brome.

Une fois l'atome de chlore remplacé par l'hydroxyle dans le radical $CClFl_2$, il se fait immédiatement une élimination d'acide fluorhydrique; le fluorure d'acide ainsi formé se décompose immédiatement au contact de l'eau.

L'hiver est venu interrompre les recherches que je poursuivais sur l'action du chlore sur quelques composés

(*) F. SWARTS, *Contribution à l'étude des combinaisons organiques du fluor*. (MÉM. IN-8° DE L'ACAD., t. LXI, 1901.)

fluorés, notamment sur l'alcool bifluoré et ses éthers. J'ai pu constater que la chloruration prolongée de l'alcool bifluoré sous insolation directe fournit également une certaine quantité d'acide difluorchloracétique. L'étude de ces réactions sera reprise lorsque la saison sera devenue plus favorable.

Gand, le 10 décembre 1905.

Université de Gand. Laboratoire de chimie générale.

—

Action de quelques réducteurs organiques sur l'acide sélénieux (1); par W. Oechsner de Coninck et Chauvenet.

Action du formol. — Nous plaçons dans un ballon de l'anhydride sélénieux et nous versons un excès d'aldéhyde formique; le ballon est en communication avec un réfrigérant ascendant. Nous chauffons doucement: l'anhydride se dissout entièrement, et bientôt il se dépose un peu de sélénium rouge-brun, qui est insoluble dans le sulfure de carbone pur à la température ordinaire.

Action de la paraldéhyde. — L'anhydride sélénieux est dissous dans un peu d'eau, on ajoute la paraldéhyde, puis la quantité d'alcool fort nécessaire pour faire une solution homogène; à une douce chaleur, la réduction se produit et le dépôt de sélénium est rouge-brun, ou parfois rouge hyacinthe; ce sélénium est insoluble vers $+15^{\circ}$

(1) Institut de chimie, Université de Montpellier.

dans le sulfure de carbone pur. Si l'on fait bouillir la liqueur primitive, on observe la formation, à côté du sélénium rouge, d'un peu de sélénium noir, lequel est également insoluble dans le sulfure de carbone.

Action du lévulose. — On dissout le lévulose et l'anhydride sélénieux dans l'eau distillée, et on évapore le mélange : il se sépare du sélénium rouge-brun insoluble dans le sulfure de carbone. Si l'on va jusqu'à l'ébullition, une petite quantité de sélénium noir se dépose. Le sélénium déposé à température peu élevée est quelquefois rouge-cinabre. Le glucose agit à peu de chose près comme le lévulose.

Conclusion. — L'action des réducteurs organiques employés sur l'acide sélénieux donne naissance à une variété de sélénium rouge amorphe, insoluble à la température ordinaire dans le sulfure de carbone, et se transformant partiellement, vers 100°, en sélénium noir.

Montpellier, 20 décembre 1905.

ÉLECTION.

La Classe procède à l'élection de son directeur pour l'année 1907 ; les suffrages se portent sur M. C. Le Paige.

M. De Heen, directeur sortant, en installant au fauteuil son successeur M. Masius, remercie ses confrères, dit-il, du cordial concours qu'il a rencontré pendant l'année écoulée ; il ajoute qu'il en conservera le meilleur souvenir.

M. Masius, en prenant la direction des travaux de la Classe, propose de voter des remerciements à M. De Heen. Il remercie ensuite, pour le double honneur qui lui échoit, dit-il, de remplir les fonctions de président de l'Académie en même temps que celles de directeur de la Classe.

M. Le Paige, invité à venir prendre place au bureau, tient à assurer ses confrères qu'il est très sensible à la distinction dont il vient d'être l'objet.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Chalon (J.). Notes de botanique expérimentale, 2^e édition. Namur, 1901; in-8° (339 p.).

— Liste des algues marines observées jusqu'à ce jour entre l'emhouchure de l'Escaut et la Corogne (incl. îles anglo-normandes). Anvers, 1905; in-8° (259 p.).

De Donder (Th.). Sur les invariants différentiels. Palerme, 1906; extr. in-8° (4 p.).

Rodenbach (Félix). Toute la vérité sur les fortifications d'Anvers au point de vue militaire et de la neutralité belge. Bruges, 1905; in-8° (18 p.).

La Cellule. Recueil de cytologie et d'histologie générale, tome XXII, 2^d fascicule, 1905; in-4°.

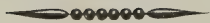
BRUNSWICK. *Deutsche physikalische Gesellschaft*. Die Fortschritte der Physik im Jahre 1904, 60. Jahrgang. 1905; 3 vol. in-8°.

Hamy (E.-T.). Joseph Dombey, médecin, naturaliste, archéologue, explorateur du Pérou, du Chili et du Brésil (1778-1783). Sa vie, son œuvre, sa correspondance, avec un choix de pièces relatives à sa mission, une carte et cinq planches hors texte. Paris, 1905; in-8° (cvm-434 p.).

Zinno (Silvestro). Progetto di riforma della nomenclatura chimica dei corpi organici. Naples, 1905; in-8° (8 p.).

NAPLES. *Accademia Pontaniana*. Atti, volume XXXV, série II, volume X. 1905; in-8°.

PALERME. *Società di scienze naturali*. Giornale, vol. XXV, 1905; in-4°.



ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1906. — N° 2

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 3 février 1906.

M. J.-B.-V. MASIVUS, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier EDM. MARCHAL, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. C. Le Paige, *vice-directeur* ; Éd. Van Beneden, C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, Ch. Lagrange, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, Julien Fraipont, A. Jorissen, Pol. Francotte, Paul Pelseneer, M. Delacre, A. Gravis, *membres* ; Aug. La-meere, Max. Lohest, J. Massart et A. Demoulin, *correspondants*.

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique fait parvenir une expédition de l'arrêté royal du 27 décembre dernier, approuvant l'élection faite par la Classe des sciences de M. A. Gravis, comme membre titulaire.

— L'*American philosophical Society* de Philadelphie invite l'Académie à se faire représenter à la célébration, en avril prochain, du deux centième anniversaire de la naissance de Benjamin Franklin.

— M. Charles Lagrange demande le dépôt de trois plis cachetés, datés respectivement du 24 janvier, du 31 du même mois et du 3 février courant.

La même demande est adressée par M. Th. De Donder, rue Masui, 196, Bruxelles; son billet est daté du 10 janvier 1906. — Acceptés.

— M. le docteur ès-sciences R.-D.-M. Verbeek, ancien ingénieur en chef des mines aux Indes orientales néerlandaises, à La Haye, à qui l'Académie doit déjà ses savantes publications sur Sumatra et sur le Krakatau, offre sa *Description géologique de l'île d'Ambon*, 1 vol. in-8° avec atlas in-folio.

Ce n'est pas une traduction, dit-il, dans sa lettre d'envoi, mais une édition française indépendante, parue

à côté de l'édition hollandaise, de notre journal des mines (*Jaarboek van het mijnwezen in Nederlandsch Oost-Indië*, tome XXXV, 1905. Partie scientifique). — Remerciements.

— Hommages d'ouvrages :

1° *L'Année biologique. Comptes rendus annuels des travaux de biologie générale, publiés sous la direction de Yves Delage*, 8^e année, 1903 (présenté par M. P. Francotte);

2° a) *Sur les caractères hétérostyliques secondaires des Primevères*; b) *Glycogène et « paraglycogène » chez les végétaux*; par Léo Errera (ouvrages posthumes envoyés par M^{me} Léo Errera);

3° *Léo Errera (1858-1905)*; par J. Massart;

4° *Le cercle méridien de Repsold*; par H. Philippot;

5° *Halage électrique des bateaux*; par Léon Gérard.

— Remerciements.

RAPPORTS.

Il est donné lecture du rapport de MM. Éd. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau sur une dépêche ministérielle transmettant les requêtes par lesquelles MM. Marc de Selys Longchamps, Nolf et Legros sollicitent de pouvoir occuper la table belge de la Station zoologique de Naples. — Renvoi à M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique.

Contribution à l'étude de la coagulation du sang;
par P. Nolf.

Rapport de M. Léon Fredericq, premier commissaire.

« M. Nolf, amené par des observations sur l'animal à l'étude de la coagulation *in vitro*, fait part dans cette note d'expériences qui tendent à démontrer que la substance désignée par les physiologistes sous le nom de *thrombine* est le produit d'union de deux substances, dont la première est fournie par les leucocytes (ou les cellules endothéliales) et la seconde par le foie. Cette dernière ne serait autre chose que l'*antithrombine* des auteurs. Il préfère l'appeler *hépatothrombine*. La substance leucocytaire, qu'il nomme *leucothrombine*, est un ferment protéolytique qui opère la digestion de la fibrine, à laquelle il est incorporé. Cette constatation amène l'auteur à faire de la coagulation du sang une adaptation à des nécessités spéciales des phénomènes de la nutrition azotée des tissus.

J'ai l'honneur de proposer l'impression de cette note au *Bulletin*. »

M. Masius, second commissaire, déclarant se rallier aux conclusions du rapport de M. Fredericq, celles-ci sont adoptées par la Classe.

Sur les écarts constatés dans les points de fusion de quelques nouvelles amides dérivant des acides sulfoniques aliphatiques; par Maurice Duguet.

Rapport de M. W. Spring, premier commissaire.

« M. Duguet a continué le travail qu'il a entrepris sur les amides des acides sulfoniques (1). Il a préparé, à présent, les composés isopropyliques et butyliques normaux ainsi que les naphtylamides des acides sulfoniques dont il s'est occupé.

La détermination des points de fusion de tous ces corps a conduit à des observations curieuses, entre autres celles-ci : que la fusibilité va en augmentant à mesure que s'élève le poids moléculaire des corps, du moins dans les limites des matériaux soumis aux essais. C'est peut-être le premier cas d'une exception aussi large à la règle générale suivant laquelle la fusibilité diminue, au contraire, à mesure que les corps ont des molécules plus compliquées.

Je propose l'insertion de cette note dans le *Bulletin* de la séance. »

Les conclusions de ce rapport, approuvées par M. Henry, second commissaire, sont adoptées par la Classe.

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1902, p. 79.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

A propos des explosifs à base de nitro-glycérine ;
par Louis Henry, membre de l'Académie.

Depuis cette année paraît à Munich, sous la direction du Dr Richard Escales, une revue mensuelle consacrée aux explosifs et intitulée : *Zeitschrift für das gesamte Schiess- und Sprengstoffwesen*.

J'apprends par le numéro de janvier de cette Revue, paru récemment, qu'une société industrielle allemande, la *Deutsche Sprengstoff Aktien Gesellschaft*, de Hambourg, a obtenu le 15 juillet 1905, en Belgique, un brevet pour une modification apportée à la composition des explosifs à base de nitro-glycérine, dans le but de les rendre insensibles au froid. On sait que la congélation augmente le danger du maniement de ces produits.

Les composants, est-il dit, que l'on a proposés jusqu'ici pour éviter ou réduire la congélabilité de la nitro-glycérine et des explosifs dont elle est la base, n'ont pas réussi en pratique, soit parce qu'ils n'étaient pas assez efficaces, soit parce qu'ils affaiblissaient considérablement la force explosive de la nitro-glycérine.

On a trouvé dans la *dinitro-mono-chlorhydrine* un composé convenable pour réduire la congélabilité de la nitro-glycérine sans en diminuer la force explosive. En ajoutant à la nitro-glycérine 5 à 20 % de *dinitro-mono-chlorhydrine*, on arrive à supprimer complètement la congélabilité des explosifs, ou tout au moins à la dimi-

nuer considérablement sans que les effets brisants aient à en souffrir.

Pour la fabrication des explosifs non gélatineux, ajouté-t-on, la dinitro-mono-chlorhydrine n'entraîne aucun inconvénient, tandis que pour les explosifs gélatineux, elle exerce une action favorable, en ce sens qu'elle présente un degré de gélatinisation très élevé avec le collodion.

M. Louis Henry fait remarquer que c'est lui qui, dans un but purement scientifique, a mis au jour, il y a trente-cinq ans, les éthers halo-nitriques de la glycérine (1) et notamment la dinitro-mono-chlorhydrine qui peut exister sous deux variétés distinctes. Tous ces éthers nitriques mixtes se font de la manière la plus aisée et la plus simple.

En présence de l'emploi industriel qui vient d'être fait d'un de ces composés et quand on se rappelle la brillante carrière qu'ont faite dans les arts industriels ou la médecine d'autres produits, confinés pendant longtemps dans l'obscurité et l'inconnu des laboratoires, on se sent porté à penser que, parmi les composés nombreux qui constituent aujourd'hui le capital objectif de la chimie organique, — et il en est à présent au delà de cent mille, — il n'en est peut-être aucun qui ne soit susceptible d'applications intéressantes ou importantes. On peut trouver dans cette pensée un puissant stimulant pour activer encore le travail des laboratoires de chimie, déjà si intense aujourd'hui.

(1) Voir : a) les *Comptes rendus de l'Académie des sciences de France*, t. LXX, séance du 18 avril 1870, et b) les *Bulletins de la Société chimique de Berlin*, t. III, p. 347, année 1870.

Sur la constitution des benzopinacoline α et β ; par Maurice Delacre, membre de l'Académie.

Il y a plus de quinze ans, je me suis occupé avec quelque attention de la constitution des benzopinacoline (*), particulièrement de l'isomère β .

Imbu de l'idée universellement admise à ce moment qu'un individu chimique devait être représenté par une seule formule, et constatant que les benzopinacoline subissent toutes deux la même scission par les alcalis, j'avais attribué aux agents alcalins une action isomérisante.

Cette idée tout arbitraire est encore aujourd'hui au fond de beaucoup de raisonnements des chimistes, et l'on invoque encore fréquemment dans les cas embarrassants l'influence des milieux acide ou alcalin.

L'hypothèse d'une isomérisation m'avait donc amené à éliminer de mes raisonnements toute réaction se faisant en présence des alcalis. Je ne considérais comme valables que celles réalisées jusqu'alors en milieu acide ou neutre. Je crois pouvoir dire que j'étais arrivé ainsi à mettre ces dernières en accord parfait avec la constitution symétrique de la benzopinacoline β .

Mais cette élimination de certaines données, si elle était une conséquence nécessaire des idées en cours, n'en

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. XX, p. 99 (1890), et t. XXI, p. 541 (1891).

était pas moins injustifiable au point de vue strictement expérimental.

Depuis, j'ai démontré, par une longue étude de la pinacoline ordinaire, que ces idées sur l'isomérisation par les alcalis ou les acides sont stériles dans cette série. Puis, cherchant des analogies dans la littérature de l'éther acétyloacétique, j'ai cru voir que le nœud de la question était précisément de savoir si le changement de structure est dû à une influence étrangère (isomérisation) ou à un déplacement de l'équilibre. Je me suis efforcé peu à peu de faire sortir de mes expériences la solution de cette question délicate, et je crois avoir démontré que les variations de structure que nous constatons dans la pinacoline *ne peuvent pas* être attribuées à une isomérisation, mais *doivent* être rapportées à un phénomène dépendant d'un équilibre.

Dans ces circonstances, la question des benzopinacoline s'imposait de nouveau à mon attention, et il est certain, d'après ce que je viens de dire, que les conséquences que j'ai déduites de mes recherches, en 1890, n'ont pas actuellement d'adversaire plus décidé que moi-même.

Au début de mes nouvelles recherches sur cet objet, je crois utile de présenter, sous forme de note préliminaire, un résumé de l'état de la question, pour montrer que l'on n'est pas autorisé à attribuer aux benzopinacoline α et β l'une formule plutôt que l'autre. Je signalerai aussi très succinctement les faits caractéristiques qui rendent inacceptable mon ancienne interprétation. Enfin, j'examinerai les critiques, les unes injustes, les autres fondées, qui ont été produites à l'égard de mes anciennes expériences.

I. — L'ALCOOL BENZOPINACOLIQUE.

Anchütz avait obtenu le tétraphényl-éthane symétrique par l'action de l'acide iodhydrique sur la benzopinacoline β , et avait admis que ce corps $(C^6H^5)^3.C.CO.C^6H^5$ revenait dans cette réaction au type symétrique



En hydrogénant la benzopinacoline β par le zinc-éthyle, j'ai obtenu un alcool que j'ai conclu être symétrique, car il se déshydratait en fournissant du tétraphényl-éthylène.

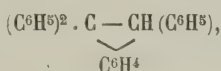
Pour ce qui est de la scission par les alcalis donnant du triphénylméthane, j'ai dit pourquoi je n'en avais pas tenu compte.

Or, en complétant récemment ces expériences, j'ai constaté que la scission dissymétrique de l'alcool peut se faire tout autrement qu'en solution alcaline. Elle s'opère par simple distillation dans le vide de l'alcool pur et dans des conditions qui paraissent d'une très grande netteté.

La distinction antérieurement établie s'évanouit donc, et les faits démontrent que l'alcool benzopinacologique, qui joue, dans certains cas, le rôle de composé symétrique, peut, dans d'autres circonstances que nous n'avons aucune raison de considérer comme anormales, agir comme combinaison dissymétrique.

Parlant de mes recherches sur l'alcool benzopinacologique et des conclusions au sujet desquelles je viens de

faire toutes mes réserves, MM. Klinger et Lonnes (*) supposent que le tétraphényl-éthylène, que je « prétends » avoir obtenu par déshydratation de mon alcool, « doit être » un carbure nouveau auquel ils assignent d'avance la formule



et que « l'on peut prévoir très voisin du tétraphényl-éthylène ».

Ces chimistes ne paraissent avoir connu mon travail que par une analyse qu'en ont donnée les *Berichte*, puisqu'ils reproduisent une inexplicable erreur qui s'y était glissée. Je leur rappellerai que le tétraphényl-éthylène de déshydratation a été identifié avec celui préparé par le diphenyl-méthane, non seulement par le point de fusion (non corr.) pris dans les mêmes circonstances, mais surtout par une étude cristallographique comparative due à M. Cesàro.

II. — LA BENZOPINACOLINE α .

J'ai démontré que la benzopinacoline α , réduite par le sodium en solution amylique, donne un produit que j'avais supposé intermédiaire entre elle et le carbure, et qui abandonne en certaines circonstances le tétraphényl-éthane symétrique.

(*) *Berichte*, t. XXIX, p. 2459 (1893).

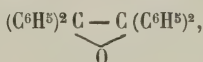
MM. Klinger et Lonnes (*) ont démontré que cet intermédiaire n'existe pas et que la réduction complète donne exclusivement le tétraphényl-éthane.

Mais si les essais font justice de l'existence de $C^{52}H^{42}O$, ils ne résolvent cependant pas le problème de la constitution de la benzopinacoline α et ne permettent aucune interprétation du mécanisme de la réduction de $C^{26}H^{20}O$ en $C^{26}H^{22}$.

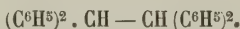
On nous permettra de mettre cette question au point en quelques mots.

Il existe un alcool $C^{26}H^{22}O$, l'alcool benzopinacolique β , lequel, extrêmement sensible à l'action des alcalis, se scinde en triphényl-méthane et aldéhyde benzoïque. Cet alcool, sous l'influence du chlorure d'acétyle ou de l'acide, donne du tétraphényl-éthylène, et nous pouvons dire que, à *certaines égards*, il agit comme $(C^6H^5)^2 \cdot C(OH) \cdot CH \cdot (C^6H^5)^2$. Il n'existe qu'un seul alcool benzopinacolique actuellement connu.

On a attribué à la benzopinacoline α (et ce point de vue est probablement en partie exact) la formule



le produit final étant



S'il est vrai que notre alcool benzopinacolique répond à la formule de l'alcool tertiaire, il est impossible que la réduction de la benzopinacoline α $C^{26}H^{20}O$ par le sodium passe par l'intermédiaire $C^{26}H^{22}O$ pour arriver à $C^{26}H^{22}$.

(*) *Loc. cit.*

Nous avons pensé que l'intermédiaire pourrait bien être le tétraphényl-éthylène lui-même $C^{26}H^{20}$, fait curieux et qui serait d'un grand intérêt, mais que nous n'avons pu mettre en lumière à cause de l'impossibilité actuelle de préparer la benzopinacoline α pure. Nous espérons arriver sous peu à élucider ce problème.

Quoi qu'il en soit, on voit que l'action du sodium ne peut nous renseigner, quant à présent, sur la constitution de la benzopinacoline α .

III. — OXYDATION DU TÉTRAPHÉNYL-ÉTHYLÈNE.

A. *Par l'acide chromique.* — Après Behr (*), j'ai préparé la benzopinacoline α en oxydant le tétraphényl-éthylène par CrO_3 (**). Malgré les nombreux essais que j'ai exécutés, je ne suis pas encore parvenu à une étude complète de la réaction. Cependant mes expériences suffisent à démontrer que le mécanisme de l'oxydation n'est pas tel qu'on l'a admis jusqu'aujourd'hui.

D'après cette interprétation, $C^{26}H^{20}$ donnerait $C^{26}H^{20}O$ (benzopinacoline α), puis, sous l'influence du même oxydant, $C^{26}H^{20}O$ donnerait 2 $C^{13}H^{10}O$ (benzophénone).

1° Nous n'avons pu produire $C^{26}H^{20}O$ sans former en même temps une proportion notable de benzophénone;

2° La benzopinacoline α contient toujours du tétraphényl-éthylène non attaqué;

3° Il nous a été impossible d'éliminer les dernières traces de ce carbure par oxydation avec CrO_3 ;

(*) *Berichte*, t. V, p. 277.

(**) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. XXI, p. 543 (1891).

4° En milieu acétique pur et avec le même acide chromique en en dépassant une certaine proportion, nous avons transformé la benzopinacoline α en β (*).

B. *Par le permanganate.* — J'ai annoncé que cet oxydant en milieu acétique donnait la benzopinacoline β (**). MM. Werner et Grob (***) ont relevé cet argument et s'en sont servis.

Je n'ai pas de raison de renier mes anciennes expériences, bien que ma technique se soit nécessairement perfectionnée depuis; mais il est certain que dans les conditions précises où je me suis placé dans des essais récents et en n'employant pas trop d'oxydant, on obtient la benzopinacoline α .

En présence des difficultés que présente la stricte interprétation des phénomènes de l'oxydation du tétraphényl-éthylène, on nous concédera que la constitution de la benzopinacoline α n'est pas établie de ce fait. Elle pourrait l'être à certains égards s'il était démontré, comme on l'a admis sans preuves, que la benzopinacoline α est l'intermédiaire forcé entre le tétraphényl-éthylène et la benzophénone.

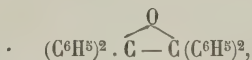
(*) Cette transformation de α en β est peut-être due à des traces d'acide sulfurique dans l'acide chromique. Cependant, c'est le même acide qui nous avait servi dans nos nombreuses préparations de benzopinacoline α ; et dans celles-ci, en opérant normalement (7 gr. CrO_3 : 10 gr. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$), nous n'avons jamais observé la formation directe de l'isomère β . Malgré cela, nous ne voulons tirer aucune conclusion absolue de ce fait; il fera l'objet de nos recherches ultérieures.

(**) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. XX, p. 115 (1890).

(***) *Berichte*, t. XXXVII, p. 2891, 1904.

IV. — LES FORMULES RELATIVES DES DEUX
BENZOPINACOLINES.

La formule $C^{52}H^{40}O^2$ de la benzopinacoline α se trouvant éliminée, il reste à choisir entre les deux formules primitivement attribuées aux deux benzopinacolines, celle du dérivé α



et celle du dérivé β



Comparons dans ce but les réactions des deux isomères qui ont été étudiées.

1° La benzopinacoline α serait le produit normal de la déshydratation de la benzopinacone.

Aucune expérience n'existe à l'appui de cette thèse : la fusion de la benzopinacone donne des rendements si faibles qu'il est impossible de baser sur elle une interprétation.

Nos essais de déshydratation en milieu acétique nous ont montré que l'on obtient, suivant les cas, de l'isomère α ou β .

2° Les alcalis scindent la benzopinacoline β comme ils le feraient d'un dérivé dissymétrique. Cependant leur action sur le dérivé α , bien que se faisant plus difficilement, s'opère dans le même sens.

3° Les deux benzopinacolines distillent sans décomposition et à la même température dans le vide. Sous la pression ordinaire, elles donnent toutes deux, et dans des proportions apparemment semblables, du triphénylméthane.

4° La réduction de l'isomère α par le sodium conduit au tétraphényl-éthane symétrique, mais la comparaison ne peut être faite avec l'isomère β , car ce dernier se scinde sous l'influence des alcalis et dans les conditions où l'on opère.

5° La benzopinacoline β réduite par HI donne du tétraphényl-éthane symétrique, mais on n'a pas étudié l'action du même réactif sur l'isomère α .

6° Le zinc-éthyle réduit l'isomère β , mais il est sans action sur l'isomère α . D'ailleurs, l'alcool benzopinacolique ne peut jusqu'à présent nous renseigner en aucune manière sur la constitution du produit dont il dérive.

7° L'oxydation du tétraphényl-éthylène donne, dans la plupart des cas, l'isomère α ; mais les conditions où se forme avec les mêmes réactifs l'isomère β n'étant pas étudiées, on ne peut rien conclure de ce fait actuellement.

8° J'ai réalisé péniblement en 1896 la synthèse de la benzopinacoline β en faisant agir $(C^6H^5)_3.C.COCl$ sur le mercure-phényle. Je ne pense pas qu'on doive attribuer à l'argument une valeur trop grande; il me paraît probable que si la benzopinacoline α devait se former dans cette réaction, elle serait transformée en β par la présence du chlorure acide.

Je ne crois pas qu'il existe à l'actif des benzopinacolines d'autre réaction que celles que je viens d'énumérer. Cet examen démontre que leur constitution doit être regardée comme indéterminée par tous ceux qui ne se contentent pas de raisons de sentiment.

Contribution à l'étude de la coagulation du sang ;
par P. Nolf.

Si la coagulation du sang était uniquement la transformation en fibrine, substance insoluble, du fibrinogène, substance dissoute dans le plasma, par l'action de la thrombine ou fibrin-ferment de A. Schmidt, elle serait un phénomène relativement simple, connu dans ses traits essentiels depuis les travaux de A. Schmidt, Hammarsten, L. Fredericq, etc. Mais si, étudiée *in vitro*, elle se laisse imposer des limites aussi étroites, il n'en est pas de même dans les expériences sur l'animal vivant, telles qu'elles furent instituées par Ludwig et ses élèves. Ici se posent impérieusement plusieurs questions : celles de l'origine du fibrinogène et de la thrombine, du rôle de la paroi vasculaire, des sucs des différents organes, de la substance anticoagulante sécrétée par le foie, etc.

Ce sont des expériences faites sur l'animal vivant qui m'ont amené à reprendre à mon tour la question de la coagulation du sang et à tâcher de résoudre, par des essais *in vitro*, les questions posées par l'observation de l'être vivant et insuffisamment résolues par elle.

Dans une note, insérée dans ces *Bulletins* (1), j'émettais l'opinion que ce que « l'on appelle le fibrin-ferment serait le complexe assez instable provenant de l'union, en

(1) P. NOLF, *Des modifications de la coagulation du sang chez le chien après extirpation du foie*. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], 1905, pp. 81-94.)

proportion définie, de deux substances, » l'une que depuis j'ai appelée leucothrombine, d'origine leucocytaire, l'autre, l'hépatothrombine, d'origine hépatique. Pour des raisons tirées également de l'expérience *in anima vili*, j'ai admis que l'hépatothrombine n'était pas autre chose que la substance, d'ailleurs inconnue, à laquelle le plasma de la peptone doit son incoagulabilité et que plusieurs physiologistes ont appelée antithrombine. Suivant l'abondance plus ou moins grande de la leucothrombine et de l'hépatothrombine dans le plasma sanguin, trois cas se présentent :

1° Excès de leucothrombine : caillot d'habitude précocce, autolytique;

2° Équilibre fonctionnel entre la leucothrombine et l'hépatothrombine : caillot précocce, permanent;

3° Excès d'hépatothrombine : coagulation très tardive, après des heures, des jours ou des semaines; caillot permanent.

Ces diverses proportions peuvent être réalisées expérimentalement chez l'animal vivant : la première, par une injection intraveineuse de propeptone au chien privé de son foie; la seconde existe chez le chien normal; la troisième s'obtient par une injection brusque de propeptone dans les veines de l'animal intact.

Je les ai reproduites tout aussi régulièrement dans des expériences *in vitro*. Les liquides dont je me suis servi sont les suivants :

1° Une solution de fibrinogène pur de cheval, préparée suivant la méthode de Hammarsten (fibrinogène purifié par trois reprécipitations);

2° Du plasma de propeptone obtenu par l'injection brusque au chien de 0^{gr}1 à 0^{gr}2 de peptone de Witte par kilogramme;

3° Des extraits d'organes prélevés à des chiens dont les viscères abdominaux et l'arrière-train avaient été lavés à blanc, immédiatement après la mort, par le liquide physiologique tiède. Parmi ces extraits, ceux dont je me suis surtout servi sont l'extrait de rate et l'émulsion de lymphocytes, obtenue en triturant les ganglions mésentériques dans le liquide physiologique et en passant à l'étamine.

Tous ces liquides étaient conservés d'une façon permanente dans la glace.

Aucun d'eux n'est pur. Mais en leur faisant subir certaines modifications complémentaires, on arrive à obtenir avec eux des réactions suffisamment nettes pour pouvoir admettre que chacun d'eux ne fournira à l'acte de coagulation qu'un seul facteur.

Le plasma de peptone frais, mélangé en quantité quelque peu notable à du sang normal, s'oppose à sa coagulation. Il coagule cependant lui-même, si on lui ajoute une émulsion de leucocytes ou des extraits d'organes. Il contient donc du fibrinogène. En le chauffant à 56° pendant une demi-heure, on l'en débarrasse complètement. Ce chauffage n'a diminué en rien le pouvoir anticoagulant, partant la teneur en hépatothrombine. Ajouté à une solution pure de fibrinogène, ce plasma chauffé le laisse indéfiniment liquide.

La solution de fibrinogène donnera rapidement un caillot, si on lui ajoute du sérum frais de n'importe quel mammifère. Mais si l'on chauffe ce sérum à 56°, on lui enlèvera toute propriété coagulante. C'est ce qui a amené Bordet et Gengou (1) à supposer qu'à cette température

(1) BORDET et GENGOU, *Recherches sur la coagulation du sang*. (ANNALES DE L'INSTITUT PASTEUR, 1904, XVIII, pp. 26-40.)

la thrombine est détruite. C'est ce qu'avait déjà pensé avant eux Gamgee (1). Mais tel n'est pas l'avis de tous les physiologistes. Lea et Green (2) disent avoir produit des coagulations avec une solution de fibrin-ferment chauffée à 67°. Halliburton (3) confirme cette opinion. Pekelharing (4) fixe à 65° la température de destruction du fibrin-ferment. J'ai pu m'assurer de l'inactivité absolue et régulière de tous les échantillons de sérum de mam-mifère chauffés une demi-heure à 56°. Mais d'autres expériences m'ont convaincu que cette température ne détruit pas le fibrin-ferment. Si le sérum est rendu inactif, c'est très probablement par suite de transformation du milieu, dont la nature n'est pas encore complètement éclaircie.

Quoi qu'il en soit de la nature de ce phénomène, le résultat est des plus précieux, parce que, dans certaines conditions d'expérience, il permet d'annihiler l'action de toute la thrombine que contient, préformée, un liquide donné, tout en conservant intacts les éléments nécessaires à la formation de nouvelles quantités de thrombine. Il a été dit que l'hépatothrombine résistait à la température de 56°. Il en est de même de la leucothrombine.

Si la thrombine est bien, comme nous le pensons, le produit de l'union en certaines proportions de leuco-thrombine et d'hépatothrombine, chacun de ces éléments ne peut, isolément, produire la coagulation d'une solution pure de fibrinogène.

(1) GAMGEE, *Some old and new experiments on the fibrin-ferment*. (JOURN. OF PHYSIOL., 1879, t. II, pp. 145-163).

(2) LEA et GREEN, *Some notes on the fibrin-ferment*. (JOURN. OF PHYSIOL., 1884, t. IV, pp. 380-386.)

(3) HALLIBURTON, *On the nature of fibrin-ferment*. (JOURN. OF PHYSIOL., 1888, t. IX, pp. 229-286.)

(4) PEKELHARING, *Over de stolling van het bloed*. Amsterdam, 1892.

Admettons pour un moment que la solution que l'on obtient par la méthode de Hammarsten, soit pure. Et ajoutons-lui un extrait de rate fraîchement préparé. Toujours nous observerons sa coagulation, à condition toutefois de conserver les liquides à la température ordinaire et de ne pas mettre trop ni trop peu d'extrait de rate.

A 57° aussi, la coagulation se fera, mais elle pourra être suivie de fibrinolyse si rapidement, que si la surveillance n'est pas continuelle, le stade coagulation échappera à l'observateur. Ce danger sera surtout grand pour de fortes quantités d'extrait de rate.

Un des auteurs qui dans ces derniers temps ont le plus approfondi l'étude de la coagulation, Morawitz (1), pense que les extraits d'organes à eux seuls sont incapables de faire coaguler une solution de fibrinogène pur. Je suis d'un avis diamétralement opposé. Tous les extraits préparés au moyen d'organes totalement exsangues que j'ai étudiés, faisaient coaguler la solution de Hammarsten. Mais pour cela, il fallait qu'ils fussent faits immédiatement après la mort et conservés dans la glace jusqu'au moment du besoin. A la température ordinaire, ils perdent plus ou moins tôt cette propriété; à 56°, ils en sont totalement privés après une demi-heure.

Un extrait de rate chauffé à 56° (2) ne fait d'habitude pas coaguler la solution de fibrinogène de Hammarsten,

(1) P. MORAWITZ, *Die Chemie der Blutgerinnung*. (ERGEBNISSE DER PHYSIOLOGIE, 1905, Vierter Jahrgang, pp. 307-422.)

(2) Le chauffage à 56°, qui laisse limpide le sérum, produit toujours dans l'extrait de rate une coagulation assez abondante. Dans beaucoup d'expériences, j'ai employé ce liquide non filtré (plus actif que filtré).

à n'importe quelle dose, même après adjonction d'une petite quantité d'un sel de calcium.

Pourtant si la solution de fibrinogène est particulièrement concentrée, il arrivera qu'elle coagule. Mais il suffira alors le plus souvent de la diluer dans un ou plusieurs volumes de liquide physiologique pour empêcher toute coagulation par n'importe quelle quantité d'extrait de rate chauffé, tandis qu'elle fournit encore par le sérum frais un caillot gélatineux plus ou moins consistant.

Cette observation s'explique très bien, si l'on admet que la solution concentrée de fibrinogène de Hammarsten contient un peu d'hépatothrombine. Les deux substances sont des albuminoïdes, elles ont même origine (foie), elles sont douées d'affinité l'une pour l'autre. Rien d'étonnant que la moins soluble dans les solutions concentrées de chlorure sodique, le fibrinogène, entraîne, en se précipitant, de très faibles quantités de l'autre, l'hépatothrombine.

Quand on connaît cette particularité, il est facile d'éviter les inconvénients qui en résultent, en cherchant, par dilution dans le liquide physiologique, une concentration de fibrinogène telle que le sérum frais produise un beau caillot, tandis que l'extrait de rate chauffé ne donne plus rien.

Pratiquement, une telle solution de fibrinogène est pure.

Nous voici en possession de trois liquides : fibrinogène pur, extrait de rate chauffé, sérum chauffé. Ajoutés au premier en toutes proportions, aucun des deux derniers à lui seul n'est en état de faire coaguler le premier. Mais leur mélange en certaines proportions produit très facilement ce résultat.

Expérience :

Fibrino- gène.	Extrait de rate frais.	Extrait de rate chauffé à 56°.	Sérum frais.	Sérum chauffé à 56°.	RÉSULTAT.
1 ^{ce} 5	»	»	1 c. c.	»	Coagulation après 50 m.
1,5	»	»	»	1 c. c.	Rien après deux jours.
1,5	0,5	»	»	»	Coagulé après 1 h. 13 m.
1,5	»	0,5	»	»	Rien après deux jours.
1,5	»	0,5	»	1 c. c.	Coagulé après 11 m.

Il a suffi de mélanger du sérum et de l'extrait de rate, rendus tous deux inactifs par le chauffage à 56°, pour obtenir à nouveau un liquide actif. Chauffé lui-même à 56°, ce liquide perd tout pouvoir coagulateur.

Comment faut-il comprendre ces faits ? Le sérum chauffé et l'extrait de rate chauffé contiennent le premier de l'hépatothrombine, le second de la leucothrombine.

Mélangées, les deux substances s'unissent et forment de la thrombine. Cette néoformation de thrombine n'est possible qu'en présence de faibles quantités de chaux. Mais si l'on soumet cette nouvelle solution de thrombine à la température de 56°, elle devient à nouveau inactive. Et si les proportions de leucothrombine et d'hépatothrombine ont été bien choisies, le mélange chauffé pourra devenir inactif définitivement et ne plus être réactivé par l'adjonction isolée ni de leucothrombine, ni d'hépatothrombine. Cette constatation très intéressante ne s'explique que dans l'hypothèse où la thrombine se forme par soudure de ses deux constituants et non par la transformation de l'un par l'autre.

Il est donc établi par ces expériences qu'à l'état frais,

l'extrait de rate et le sérum contiennent des quantités notables de thrombine, accompagnée dans l'extrait de rate d'un large excédent de leucothrombine, dans le sérum d'un excédent plus ou moins considérable d'hépatothrombine.

Il nous reste à démontrer que l'hépatothrombine du sérum chauffé est bien la substance que les physiologistes ont appelée antithrombine, à laquelle ils attribuent l'incoagulabilité du sang propeptonique et dont l'origine hépatique ne fait pas le moindre doute.

Le plasma de propeptone chauffé ne fait pas, comme on peut s'y attendre, coaguler le fibrinogène pur à n'importe quelle dose. Additionné d'extrait de rate chauffé, il acquiert des propriétés thrombogènes très marquées, beaucoup plus intenses que le sérum chauffé.

On prélève à un chien neuf 40 centimètres cubes de sang, dont on recueille le sérum. On lui injecte brusquement 0^{gr}1 de peptone de Witte par kilogramme dans une veine et, après cinq minutes, on le saigne à blanc. Par centrifugation, on obtient le plasma du sang incoagulable. On le chauffe à 56° une demi-heure, puis on le filtre. On possède ainsi le sérum et le plasma chauffés du même animal.

On fait maintenant avec ces liquides de nombreuses séries d'essais. Chaque série comprend plusieurs échantillons, contenant tous la même quantité de fibrinogène, la même quantité de plasma ou de sérum chauffés et des quantités croissantes d'extrait de rate chauffé. On détermine ainsi dans chaque série quelle est la quantité de leucothrombine qui, mélangée aux liquides hépatothrombiques, fournit un optimum de coagulation. En d'autres termes, on détermine l'équivalent leucothrombique du sérum et du plasma.

Cette opération est renouvelée pour plusieurs teneurs du milieu en plasma ou en sérum.

Je me réserve d'exposer le détail de ces recherches dans un mémoire plus étendu. Je me contenterai de dire ici que leur résultat est des plus nets et des plus constants. Le plasma propeptoné fourni par un animal possède un équivalent leucothrombique beaucoup supérieur à celui du sérum de cet animal. Plus il est anticoagulant, plus élevé est son équivalent leucothrombique.

Le mélange des équivalents de plasma et d'extrait de rate constitue une solution très active de thrombine.

En réalité, il n'y a donc pas dans le plasma de propeptone de substance que l'on puisse appeler antithrombine, en laissant à ce mot sa vraie signification, celle de destructeur, de neutralisateur de thrombine. Il y a dans le plasma de propeptone une substance, sécrétée par le foie, qui, combinée à la leucothrombine, fournit de la thrombine. Loin d'être destructrice de celle-ci, elle en est donc génératrice. Mais quand elle existe en surabondance dans le plasma, elle s'oppose à l'insolubilisation du fibrinogène par la thrombine.

On peut encore démontrer cela par d'autres expériences faites sur des leucocytes, très intéressantes à d'autres points de vue. On se prépare une émulsion leucocytaire en triturant des ganglions mésentériques exsangues dans de l'eau salée et en se débarrassant par la centrifugeuse du liquide de lavage. Le culot est formé de lymphocytes bien lavés, que l'on remet en suspension dans un peu d'eau salée. Une partie de ces lymphocytes est chauffée pendant trente minutes à 56°. Après ce chauffage, on divise en deux parties. L'une moitié est mise en suspension dans du liquide physiologique glacé, l'autre dans un grand excès de plasma propeptoné également

refroidi. Après une demi-heure de contact, on se débarrasse par centrifugation à basse température des liquides surnageants. On remet les deux culots leucocytaires en suspension dans de l'eau salée, glacée; on centrifuge à nouveau et l'on recommence encore une fois ce lavage des leucocytes. Finalement, on met les deux culots en suspension dans la quantité d'eau salée qui les contenait au début de ces opérations. On possède dès lors trois émulsions leucocytaires contenant mêmes quantités de leucocytes; mais dans la première, les leucocytes sont intacts; dans la deuxième, ils sont chauffés; dans la troisième, ils sont chauffés et impressionnés par le plasma de propeptone. Comment se comporteront-ils vis-à-vis de la solution de fibrinogène pur?

Voici le protocole d'une expérience de ce genre, dans laquelle la quantité ajoutée de leucocytes normaux ne fut pas la même que celle des deux autres espèces, sans que cela influençât d'ailleurs beaucoup le résultat.

Les mélanges sont faits à 20 h. 5 m. et conservés à la température ordinaire.

Fibrino- gène.	Leucocytes normaux.	Leucocytes chauffés.	Leucocytes chauffés et imprégnés.	RÉSULTAT.
1cc5	0cc25	»	»	Complètement fluide à 23 h. Coagulé le lendemain ma- tin à 8 h. Fibrinolyse complète le surlende- main.
1cc5	»	1 c. c.	»	Complètement fluide après deux jours.
1cc5	»	»	1 c. c.	Coagulé ferme après une minute (20 h. 6 m.). Pas de fibrinolyse après deux jours.

Dans cette expérience, que l'on ne pourrait souhaiter plus nette, les leucocytes normaux se sont montrés doués d'un pouvoir thrombogène faible. Ils sont donc porteurs d'une faible quantité de thrombine, associée à un fort excès de leucothrombine. Débarrassés par le chauffage de cette thrombine, ils deviennent complètement inactifs vis-à-vis du fibrinogène pur. Mais ils récupèrent largement leur pouvoir thrombogène, à condition d'être mis au contact d'un liquide riche en hépatothrombine. Ce qui rend l'essai particulièrement intéressant, c'est que, grâce à la centrifugeuse, on peut se débarrasser complètement des liquides baignant les cellules, laver celles-ci soigneusement et démontrer qu'elles fixent à leur périphérie l'hépatothrombine du milieu ambiant. Au sortir du bain froid d'hépatothrombine, les leucocytes sont chargés d'une couche de thrombine, qu'ils abandonnent au milieu extérieur dès que la température s'élève, produisant ainsi la coagulation.

Or, ce que nous reproduisons ici artificiellement se passe dans l'organisme vivant, puisque nous venons de voir que les leucocytes normaux possèdent une petite réserve de thrombine. Il est aussi démontré, par une expérience *in vitro*, que dans l'organisme vivant, les leucocytes fixent constamment à leur périphérie, grâce à leur teneur en leucothrombine, une substance albuminoïde d'origine hépatique. Cette fixation amène secondairement la fixation de fibrinogène. Je crois avoir prouvé par des expériences sur l'animal qu'il en est de même pour les cellules de l'endothélium vasculaire et peut-être aussi (par un mécanisme peut-être un peu plus compliqué) pour toutes les cellules de l'organisme. Je considère ce phénomène comme le processus fondamental de l'apport azoté aux tissus.

Pour en revenir aux différentes émulsions leucocytaires, il y a lieu de les étudier aussi dans leur façon de se comporter vis-à-vis du plasma de propeptone.

On sait que les leucocytes (comme les extraits d'organes) produisent des coagulations massives et ultrarapides dans le plasma de propeptone. On sait aussi que les solutions de thrombine pure de Schmidt, que le sérum frais le font coaguler très difficilement ou pas du tout. C'est à Wooldrigde que nous devons ces connaissances. C'est d'ailleurs à la lecture des expériences très instructives de cet auteur, trop délaissé, que s'est faite ma conception actuelle de la coagulation. Wooldrigde (1) décrit une expérience très intéressante. Il mélange à un plasma de propeptone, qu'il appelle fort, c'est-à-dire exigeant de grandes quantités de leucocytes pour se coaguler, une dose insuffisante de ces derniers, qu'il reprend pour les mélanger à un plasma faible. Celui-ci, que la même quantité de leucocytes normaux eût fait coaguler, reste liquide après adjonction des leucocytes ainsi préparés.

Au lieu d'employer deux plasmas, on peut ne se servir que d'un seul, dont on chauffe une partie à 56°.

Cette partie, filtrée, servira à l'imprégnation des leucocytes, qui ne seront pas lavés, mais simplement égouttés soigneusement par renversement du tube de la centrifugeuse, qui les contient collés en mince culot au fond. On les reprend dans un peu d'eau salée, de façon à avoir, comme auparavant, trois émulsions de même concentration, contenant l'une les leucocytes normaux, l'autre les leucocytes chauffés, la troisième les leucocytes chauffés et imprégnés d'hépatothrombine.

(1) WOOLDRIDGE, *Chemistry of the blood*, pp. 212-213.

Les mélanges sont faits à 10 h. 18 m.

Fibrino- gène.	Leucocytes normaux.	Leucocytes chauffés.	Leucocytes chauffés et imprégnés.	RÉSULTAT.
1 ^{cc} 5	0 ^{cc} 5	•	•	Caillot à 40 h. 29 m.
4,5	•	0 ^{cc} 5	»	Caillot à 40 h. 34 m.
1,5	•	•	0 ^{cc} 5	Fluide après 24 h., caillot après 30 heures.

L'expérience est aussi nette que la précédente, dont elle constitue la contre-partie. Elle s'explique aussi facilement : les leucocytes normaux et les leucocytes chauffés contiennent une abondante provision de leucothrombine. Mélangés au plasma, ils la laissent diffuser dans le milieu extérieur et déterminent la production de thrombine aux dépens de l'excès d'hépatothrombine, qui est diminué d'autant. Quand cet excédent est réduit à ce qu'il est dans le sérum normal, la coagulation se produit.

Ce qu'apportent les leucocytes sortant du plasma, c'est moins de la leucothrombine que de la thrombine toute faite. Ils la cèdent au plasma, dont l'excédent d'hépatothrombine n'est pas diminué, et le milieu reste fluide. Comme je le disais plus haut, cette expérience, rapprochée de la précédente, confirme absolument l'opinion d'après laquelle antithrombine et hépatothrombine ne sont qu'une seule et même substance.

Elle nous permet, en outre, de nous rendre compte très clairement du pourquoi de la fluidité du sang dans les vaisseaux. Le plasma dans les vaisseaux est au contact des leucocytes et des cellules endothéliales. Il contient

normalement un léger surplus d'hépatothrombine, dont ces cellules s'imprègnent à leur surface. Les conditions réalisées sont celles du tube III de la série précédente. Que l'équilibre se rompe, que les leucocytes ou la paroi sécrètent les leuco- ou les vasothrombines, et la coagulation s'opérera, à moins que des mécanismes compensateurs ne soient mis en œuvre dans le foie.

Et ainsi se comprennent très aisément, par l'hypothèse que je propose, des faits très embarrassants pour la théorie classique de la coagulation (1). D'autre part, dans mon opinion, la coagulation du sang n'est plus isolée au milieu des phénomènes de la vie. Elle n'est plus uniquement un processus de défense contre les hémorragies, mais elle devient une adaptation à des besoins particuliers d'une propriété plus générale. Je la considère comme l'extension au milieu liquide de la fixation du fibrinogène sur les cellules. Normalement, les leucocytes fixent, par le mécanisme qui vient d'être étudié, l'hépatothrombine et le fibrinogène. Cette fixation se fait également pendant la coagulation. Mais ce n'est pas elle qui produit la prise en caillot. Elle ne se manifeste *in vitro* que par une agglutination, une agglomération des leucocytes. Pour qu'il y ait coagulation étendue au plasma liquide, il faut que la leucothrombine sorte des leucocytes, se mélange au plasma et s'y insolubilise par son

(1) L'application à la pathologie humaine est tout aussi fructueuse. Ainsi l'état constitutionnel connu sous le nom d'hémophilie se comprend très bien, si on le suppose causé par une suractivité hépatothrombique. Le sang de l'hémophilique, les particularités de ses hémorragies rappellent complètement ce que l'on observe chez le chien dont le sang a été privé d'une partie de sa coagulabilité par la propeptone. Mais chez le chien, l'état est transitoire; il est permanent, avec des exacerbations et des rémissions, chez l'hémophilique.

union à l'hépatothrombine et au fibrinogène. Dans toute coagulation où interviennent des cellules (qui peuvent être remplacées par le précipité obtenu dans un extrait de rate chauffé à 56°), il y a donc deux choses : 1° une fixation du fibrinogène sur les cellules (ou sur le précipité) et 2° l'insolubilisation en masse du fibrinogène resté dissous, insolubilisation produite par son union à la thrombine dissoute. Cette seconde partie seule est la coagulation au sens propre du mot, elle est extracellulaire.

Mais là ne s'arrêtent pas les choses : tant dans les cellules qu'au dehors d'elles, cette fixation du fibrinogène n'est que la première partie d'un processus dont la seconde partie a été trop négligée. Pour le comprendre, il faut étudier le phénomène dans ses conditions primordiales, c'est-à-dire quand il se limite à la fixation du fibrinogène sur les cellules. Expérimentalement, cela se fait malaisément. Mieux vaut s'adresser à des caillots qui contiennent beaucoup de cellules. On les obtient en ajoutant à du fibrinogène de riches émulsions de leucocytes, imprégnées de quantités insuffisantes d'hépatothrombine.

Ces caillots se caractérisent par leur extraordinaire fragilité. Conservés à la température du corps, ou même à la température ordinaire, ils se dissolvent complètement et très rapidement.

Cette fibrinolyse est l'œuvre des leucocytes. Elle est un phénomène de digestion, dont l'agent actif est la leucothrombine. Cette leucothrombine, productrice de coagulation, apparaît ainsi sous un jour inattendu. En réalité, elle est un facteur de protéolyse et elle entre au contact du matériel qu'elle est destinée à digérer, le fibrinogène, par l'intermédiaire de l'hépatothrombine. Seulement la digestion ne se fait de façon quelque peu intense que

si la fibrine produite contient beaucoup de leucothrombine à côté de peu d'hépatothrombine et de fibrinogène. La fixation du fibrinogène sur les cellules réalise ces conditions. La fibrine ainsi incessamment produite à la périphérie cellulaire est incessamment digérée et la leucothrombine incessamment emprisonnée par la coagulation péricellulaire se libère incessamment par digestion de sa gangue fibrineuse. A ce point de vue, on pourrait dire de la thrombine, si l'on voulait lui conserver la qualité de ferment soluble, qu'elle est un ferment très spécial, dont une moitié (leucothrombine) détruit l'autre (hépatothrombine). Tel est le sort de la fibrine qui sert d'enveloppe aux leucocytes.

Mais la fibrine produite dans un plasma pauvre en cellules et riche en hépatothrombine est beaucoup plus consistante. L'hépatothrombine en léger excès, accompagnée d'une quantité suffisante de fibrinogène, paralyse la leucothrombine. Le caillot obtenu ne s'autolyse pas ou s'autolyse partiellement. Ici commence l'adaptation à des conditions particulières (coagulation extracellulaire) du processus général (coagulation péricellulaire). L'adaptation aboutit à la production d'un bouchon vasculaire, dont la première qualité doit être la solidité, la persistance. Elle est réalisée par l'abondance d'hépatothrombine et de fibrinogène.

Peut-être le lecteur aura-t-il été frappé de l'analogie qui existe entre la coagulation du fibrinogène par les leucocytes imprégnés d'hépatothrombine et des phénomènes analogues, dont les bactériologistes se sont beaucoup occupés, ceux de bactériolyse et d'hémolyse.

Dans une note publiée il y a un an dans ces *Bulletins*, j'ai émis l'opinion que « l'hémolyse est le résultat d'une coagulation et que, dans la coagulation ordinaire,

l'essence des phénomènes est identique jusque dans ses moindres détails à ceux de l'hémolyse. Les leucocytes et l'endothélium vasculaire prennent la place des globules rouges, l'hépatothrombine, celle de la sensibilisatrice, et le fibrinogène, celle de l'alexine. Fibrinogène et alexine ne sont qu'une seule et même substance ou des substances du même groupe. »

Les expériences qui sont relatées dans cette note ne sont pas faites pour démentir cette assertion, qui aura peut-être paru paradoxale. Je puis ajouter aujourd'hui que le fibrinogène que l'on obtient par la méthode de Hammarsten n'est pas l'alexine. La proposition précédente, si elle est conforme à la vérité, peut donc être précisée, limitée à son dernier terme : fibrinogène et alexine sont des substances du même groupe.

Quels sont les rapports qui les unissent et dans leur nature et dans leur origine? C'est la question très intéressante qui fera l'objet de mes prochaines recherches.

—

Sur les écarts constatés dans les points de fusion de quelques nouvelles amides dérivant des acides sulfoniques aliphatiques; par Maurice Duguet, docteur en sciences.

Dans une note publiée précédemment (*) et intitulée : *Sur quelques sulfamides et sulfanilides de la série aliphatique*, j'avais constaté des écarts assez prononcés dans les points de fusion de ces substances, en ce sens que ces

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 1, pp. 79-94, 1902.

derniers diminuaient au fur et à mesure que l'on s'élevait dans la série, sans manifester de tendance au relèvement.

Ce fait de l'abaissement des points de fusion avec l'augmentation de la grandeur moléculaire n'est pas nouveau et se présente dans certaines séries de corps carbonés, comme je l'ai rappelé dans la note précédente; seulement, toujours on constate que cet abaissement a une limite et que, à partir d'un certain terme de la série, le point de fusion se relève pour augmenter alors régulièrement avec le poids moléculaire.

L'absence complète d'indices de ce relèvement chez les amides obtenues dans le travail précédent et la façon accentuée et nette avec laquelle cet abaissement du point de fusion se produit m'ont engagé à augmenter les termes de la série afin de rechercher s'il ne serait pas possible de formuler une loi générale ou plutôt une règle relative à la variation de ces points de fusion. Malheureusement, je m'empresse de le dire, cela n'a pas été le cas; bien loin de suivre une règle, il semblerait plutôt exister une irrégularité complète dans les points de fusion de ces substances. Pas plus que précédemment, je n'ai constaté le relèvement de ces derniers chez les nouvelles substances obtenues dans ce travail. Cela est-il dû à ce que je n'ai pas complété suffisamment les séries? C'est possible, car je n'ai pas dépassé le cinquième terme, et cela à cause de la rareté des matières premières et de la difficulté de les préparer en quantité assez forte pour obtenir un rendement final suffisant.

J'ajouterai que les différentes phases des opérations aboutissant à l'obtention de ces amides sont longues et nombreuses, ce qui entraîne forcément des pertes assez considérables de matière.

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus ne manqueront peut-être pas d'utilité, les nouvelles substances présentant quelques particularités intéressantes, entre autres la comparaison des points de fusion des amides dérivant des acides sulfoniques gras avec ceux de leurs isomères dérivant de l'acide benzène sulfonique.

Voici la liste et les points de fusion des substances dont la préparation a fait l'objet de la note précédente et les seules connues jusque maintenant dans ce groupe de corps :

	Point de fus.	
Normaux.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3\text{SO}^2\text{NH}^2. \dots 90^\circ \\ \text{C}^2\text{H}^5\text{SO}^2\text{NH}^2 \dots 58 \\ \text{C}^3\text{H}^7\text{SO}^2\text{NH}^2 \dots 52 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3\text{SO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5. \dots 99^\circ \\ \text{C}^2\text{H}^5\text{SO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5 \dots 58 \\ \text{C}^3\text{H}^7\text{SO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5 \dots -10 \end{array} \right.$
Iso . . .	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^4\text{H}^9\text{SO}^2\text{NH}^2 \dots 14-16^\circ \\ \text{C}^5\text{H}^{11}\text{SO}^2\text{NH}^2 \dots 3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^4\text{H}^9\text{SO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5 \dots 38^\circ \\ \text{C}^5\text{H}^{11}\text{SO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5 \dots 42 \end{array} \right.$

Comme on le voit, il y a, du premier terme au dernier, une descente manifeste du point de fusion.

A chacune de ces deux séries, j'ai ajouté les composés *isopropyliques* et *butyliques* normaux, ensuite j'ai préparé les *naphtylamides* de tous ces acides sulfoniques aliphatiques, c'est-à-dire la combinaison de ces derniers avec l' α naphtylamine.

J'avais pensé que ces composés à grosses molécules et par conséquent à points de fusion plus élevés présenteraient plus vite aussi le redressement de ces derniers; cela n'a pas été le cas : ici aussi, comme on le verra dans la suite, la descente du point de fusion se maintient.

Pour préparer ces nouvelles amides, j'ai suivi une marche identique à celle qui m'avait servi à obtenir les premiers termes de la série; je renvoie donc à ma première note pour ce qui concerne les détails des opérations; je n'y reviendrai que lorsqu'ils présenteront des différences ou des particularités intéressantes.

Je rappellerai que toutes ces amides se forment par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures des acides sulfoniques correspondants. Les acides sulfoniques nécessaires à l'obtention de ces derniers ont été préparés généralement par l'oxydation du thiol correspondant. Quant aux anilides, ce sont des produits de condensation résultant de l'action des chlorures des acides sulfoniques sur l'aniline ou la naphtylamine.

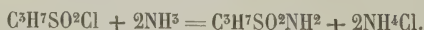
Amide de l'acide β propansulfonique $\text{CH}^3\text{CHSO}^2\text{NH}^2\text{CH}^5$.

D'après l'ancienne nomenclature, cette substance pourrait aussi s'appeler *isopropylsulfamide*.

Le chlorure d'acide devant servir à sa préparation n'avait pas encore été obtenu. Comme tous ces chlorures, on le prépare par l'action du pentachlorure de phosphore sur le sulfonate alcalin correspondant.

Ce chlorure distille sans décomposition à 79° , sous une pression de 18 millimètres.

Traité en solution dans l'éther anhydre par un courant de gaz ammoniac parfaitement sec, il fournit la sulfamide d'après l'équation



Cette substance est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, à un degré tel qu'il est impossible de la faire cristalliser de ces trois dissolvants; mais on y arrive en employant un mélange fait en certaines proportions d'éther anhydre et d'éther de pétrole; elle est, en effet, insoluble dans ce dernier liquide.

Purifiée par cristallisation, elle fond à 60°.

Plusieurs analyses de carbone et d'hydrogène de cette substance ont montré qu'elle répondait bien à la formule cherchée :

0gr2717 de produit ont donné 0gr2914 de CO² et 0gr1817 d'eau.

	Calculé pour C ³ H ⁸ SO ² N.	Trouvé.
Carbone. . . .	29.23 %	29.15 %
Hydrogène. . .	7.36	7.47

Cette substance m'a fourni l'occasion de constater un fait qu'il serait intéressant d'élucider, mais que je suis forcé de donner sous réserves, faute d'analyses suffisamment exactes :

Ayant traité par l'ammoniaque, non plus du chlorure isopropylsulfonique fraîchement préparé, mais un chlorure qui l'était depuis sept ans déjà, et repurifié par distillation avant son emploi, j'ai été étonné d'obtenir comme produit de réaction un corps qui, au lieu de fondre à 60° comme le précédent, le faisait déjà à la température ordinaire. Il se présente sous l'aspect d'un liquide épais, sirupeux, ne se solidifiant que par refroidissement au contact d'un mélange de glace et de sel.

Le produit reste facilement en surfusion et ne cristallise qu'après amorçage de sa solution étherée fortement refroidie.

Le point de fusion de cette substance purifiée par cristallisations répétées se trouvait à 19°-20°.

Par suite d'un accident survenu dans la manipulation de ce produit, il ne m'en est resté que juste assez pour pouvoir en faire une seule analyse élémentaire qui, comme on le voit, fournit un résultat un peu trop fort pour l'hydrogène.

0gr2777 de matière ont donné 0gr3039 de CO₂ et 0gr1983 d'eau.

	Calculé pour C ⁵ H ⁸ SO ² N.	Trouvé.
Carbone. . . .	29.23 %	29.3 %
Hydrogène. . .	7.36	7.92

Bien qu'il soit peu probable que cette substance ne soit pas l'amide cherchée, de nouvelles analyses étaient cependant nécessaires pour l'identifier.

Ne possédant plus de chlorure isopropylsulfonique préparé depuis sept ans, c'est vainement que j'ai traité par l'ammoniaque du chlorure fraîchement préparé ; toujours j'ai obtenu la première substance, celle fondant à 60°. L'essai répété plusieurs fois a toujours fourni le même résultat.

Se trouve-t-on là en présence d'un cas de polymérisation de la matière, provoquée par l'âge du chlorure d'acide, âge qui pourrait influencer sur l'état d'agrégation de la substance?

S'il en était ainsi, le phénomène que nous venons

d'indiquer, c'est-à-dire l'existence de deux points de fusion chez une même substance, pourrait peut-être s'expliquer de la sorte, mais actuellement il est difficile de répondre à la question, d'autant plus que les essais que j'ai tentés afin de changer le point de fusion de la variété fondant à 60° n'ont pas réussi.

Force m'est donc d'attendre le résultat de nouvelles recherches avant de pouvoir donner une explication de ce fait.

Phénylamide de l'acide β propansulfonique
 $(\text{CH}^3)^2\text{CHSO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5.$

Le chlorure isopropylsulfonique traité par l'aniline donne la sulfamide correspondante d'après l'équation



L'opération consiste à laisser couler goutte à goutte dans le chlorure d'acide un peu plus que la quantité théoriquement nécessaire d'aniline. La réaction met un certain temps à s'établir; pour l'activer, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'on ne perçoive plus l'odeur piquante du chlorure d'acide. Le produit de la réaction dissous dans la plus petite quantité possible d'alcool est versé dans une grande quantité d'eau froide. L'anilide se précipite à l'état d'huile épaisse, qui ne tarde pas à se solidifier. Après lavage de cette substance avec de l'eau acidulée de HCl, on la purifie par cristallisation d'un mélange d'eau et d'alcool. Elle se présente alors en feuillets blancs nacrés, fondant à 84°.

Elle présente les mêmes caractères de solubilité que ceux des phénylamides et naphtylamides homologues obtenues dans ce travail, à savoir : insoluble dans l'eau à froid, très peu à ébullition, mais très soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène. En outre, ces substances se dissolvent dans une solution diluée d'alcali et en sont précipitées par addition d'un acide ; elles possèdent donc un caractère acide faible. L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

0^{gr}2442 de substance ont donné 0^{gr}4861 de CO² et 0^{gr}1471 d'eau.

	Calculé pour C ⁹ H ¹³ SO ² N.	Trouvé.
Carbone. . . .	54.27 %	54.28 %
Hydrogène. . .	6.53	6.66

Naphtylamide — 1 — de l'acide β propansulfonique
C³H⁷.SO²NHC¹⁰H⁷.

L'action de l'α naphtylamine sur le chlorure isopropyl-sulfonique devait être identique à celle de l'aniline, d'après la réaction :



L'α naphtylamine étant solide à la température ordinaire, j'avais essayé l'éther anhydre comme dissolvant, mais la réaction se fait très difficilement et ne s'achève pas complètement, même après une chauffe de plusieurs heures. Le procédé le meilleur consiste à traiter directement la quantité calculée du chlorure d'acide par un

léger excès de naphtylamine, maintenue à une température légèrement supérieure à celle de son point de fusion (50°).

La réaction, qui se fait au bain-marie, dans un petit matras d'Erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant, demande une chauffe d'environ deux à trois heures pour s'achever complètement. L'opération se poursuit alors comme dans le cas précédent, avec cette différence que le chlorhydrate de naphtylamine étant beaucoup moins soluble dans l'eau que celui d'aniline, il faut, pour laver complètement le produit, le faire bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique; cette amide est, en effet, très peu soluble dans l'eau, même bouillante.

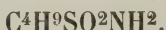
Le produit cristallise bien d'un mélange d'eau et d'alcool en fines petites aiguilles, qui, même après cristallisations répétées, conservent toujours une coloration rose brunâtre, que l'on parvient à leur enlever par l'ébullition de leur solution formée d'eau et d'alcool avec du noir animal. En solution purement alcoolique, la décoloration ne se fait pas ou presque pas.

Cette substance fond à 134°.

L'analyse a donné :

0gr2428 de substance ont fourni 0gr5576 de CO² et 0gr1356 d'eau.

	Calculé pour C ¹³ H ¹⁵ SO ² N.	Trouvé.
Carbone. . . .	62.65 %	62.62 %
Hydrogène. . .	6.06	6.2

Amide de l'acide butansulfonique normal

Pour préparer cette substance, j'ai suivi la même marche que pour les substances précédentes de la série.

Le thiol butylique a été obtenu suivant les indications de Grabowsky et Staytsoff (*). Je ferai remarquer seulement que l'oxydation de ce thiol par l'acide nitrique de densité 1.3, comme le recommande l'auteur (**), est beaucoup trop énergique et peut devenir dangereuse; il faut employer de l'acide de densité 1.25.

Le chlorure butylsulfonique normal obtenu par chloruration du sulfonate de potassium n'avait pas encore été préparé.

C'est un liquide mobile, très réfringent, distillant en se décomposant à la pression ordinaire, mais non sous pression réduite; sous 18 millimètres, son point d'ébullition est à 96°-97°.

Traité par l'ammoniaque, ce chlorure a fourni la butylsulfamide normale $\text{C}^4\text{H}^9\text{SO}^2\text{NH}^2$. Cette substance est extrêmement soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, mais insoluble dans la ligroïne. On n'arrive à la faire cristalliser convenablement qu'en employant un mélange d'éther anhydre et de ligroïne fait en proportions convenables, car sa solubilité excessive l'empêche de cristalliser dans les autres dissolvants.

Elle se présente à l'état de paillettes blanches d'aspect soyeux; elle fond à 45°.

(*) *Annales*, 171, p. 251.

(**) *Annales*, 175, p. 344.

L'analyse élémentaire de cette substance a donné les résultats suivants :

0^{gr}2143 de substance ont donné 0^{gr}2743 de CO² et 0^{gr}1611 d'eau.

	Calculé pour C ⁴ H ¹¹ SO ² N.	Trouvé.
Carbone. . . .	34.99 %	34.90 %
Hydrogène. . .	8.08	8.30

Phénylamide de l'acide butansulfonique normal



S'obtient identiquement comme son homologue inférieur (voir composés isopropyliques).

Cette amide se présente sous l'aspect d'une huile colorée en jaune-brun, que l'on décolore par ébullition de sa solution avec du noir animal.

Après purification et dessiccation de cette huile, je ne suis parvenu à la solidifier qu'en la soumettant à un froid d'au moins 55° sous zéro, obtenu par un mélange de glace pilée et de chlorure calcique cristallisé, mélange plongé lui-même dans un autre formé de glace et de sel marin.

La détermination exacte du point de fusion de cette substance présente quelques difficultés, non seulement parce qu'il est situé très bas, mais aussi parce que cette matière devient butyreuse avant de fondre; il paraît se trouver entre — 10° et — 15°. Cette substance présente donc à un haut degré le phénomène de surfusion, puisqu'il faut une température beaucoup inférieure à son point de fusion pour pouvoir la solidifier.

Malgré les difficultés de purifier cette amide, l'analyse

montre cependant que l'on a bien affaire au corps cherché.

0^{gr}218 de substance ont donné 0^{gr}4505 de CO² et 0^{gr}1436 de H²O.

	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁵ SO ² N.	Trouvé.
Carbone. . . .	56.33 %	56.31 %
Hydrogène. . .	7.05	7.29

Naphtylamides — 1 — de l'acide butansulfonique normal
C⁴H⁹SO²NH.C¹⁰H⁷.

Procédé de préparation identique à celui de son homologue inférieur, l'isopropylique. La purification de cette substance par cristallisation hors d'un mélange d'eau et d'alcool présente certaines difficultés, par suite de la facilité avec laquelle elle reste en surfusion. En effet, elle se sépare d'abord de sa solution sous forme d'émulsion, et ce n'est qu'après refroidissement complet qu'elle cristallise, d'où nécessité pour la purifier d'opérer sur des solutions très peu concentrées.

Complètement purifié, le produit se présente en paillettes blanches, à l'aspect gras, fondant à 60°5.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

0^{gr}2135 de substance ont donné 0^{gr}5008 de CO² et 0^{gr}1275 d'eau.

	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁷ SO ² N.	Trouvé.
Carbone. . . .	63.87 %	63.93 %
Hydrogène. . .	6.46	6.60

Avant d'aller plus loin, dressons la liste des substances obtenues avec leur point de fusion.

	Amides dérivant des acides sulfoniques gras.	Phénylamides dérivant des acides sulfoniques gras.
Composés normaux.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3\text{SO}^2\text{NH}^2 \dots 90^\circ \\ \text{C}^2\text{H}^5\text{SO}^2\text{NH}^2 \dots 58 \\ \text{C}^3\text{H}^7\text{SO}^2\text{NH}^2 \dots 52 \\ \text{C}^4\text{H}^9\text{SO}^2\text{NH}^2 \dots 45 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3\text{SO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5 \dots 99^\circ \\ \text{C}^2\text{H}^5\text{SO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5 \dots 58 \\ \text{C}^3\text{H}^7\text{SO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5 \dots -10 \\ \text{C}^4\text{H}^9\text{SO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5 \dots -15 \end{array} \right.$
Composés iso.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^7\text{SO}^2\text{NH}^2 \dots \left\{ \begin{array}{l} 49^\circ \\ 60 \end{array} \right. \\ \text{C}^4\text{H}^9\text{SO}^2\text{NH}^2 \dots 14 \\ \text{C}^5\text{H}^{11}\text{SO}^2\text{NH}^2 \dots 3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^7\text{SO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5 \dots 84^\circ \\ \text{C}^4\text{H}^9\text{SO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5 \dots 38 \\ \text{C}^5\text{H}^{11}\text{SO}^2\text{NHC}^6\text{H}^5 \dots 42 \end{array} \right.$

Quant aux naphtylamides dérivant de ces acides, nous ne possédons encore que deux termes, le $\text{C}^5\text{H}^7\text{SO}^2\text{NH.C}^{10}\text{H}^7$ (composé iso) fondant à 154° et le $\text{C}^4\text{H}^9\text{SO}^2\text{NH.C}^{10}\text{H}^7$ (composé normal) fondant à 60° .

Pour pouvoir comparer utilement les différents points de fusion de ces amides, il est nécessaire de compléter tout d'abord les termes de la série chez les naphtylamides; il reste donc à préparer les composés méthylique, éthylique, propylique, isobutylique et isoamylique de ce groupe de corps.

La préparation de ces substances est identique à celle déjà décrite pour leurs homologues isopropylique et butylique.

Cependant, en ce qui concerne la préparation des deux premiers sulfonates alcalins de la série, je n'ai pas suivi le procédé général d'oxydation des thiols par l'acide nitrique, à cause de la grande volatilité et de l'odeur

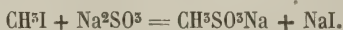
repoussante du méthane et de l'éthanthiol. J'ai employé le procédé de Bender (*), qui consiste à faire réagir l'iodure d'alkyle sur une solution concentrée de sulfite sodique. On opère dans des bouteilles à fortes parois fermées hermétiquement et chauffées à 110-120° dans un bain de chlorure calcique.

Pour 70 grammes d'iodure d'éthyle, la réaction exige neuf à dix heures de chauffe pour s'achever complètement. Chez les composés méthyliques, il faut absolument remplacer la bouteille par des ballons de 500 centimètres cubes de capacité environ, dont on a scellé le col à la lampe, car par suite de son extrême volatilité et de l'action dissolvante qu'il exerce sur la matière grasse contenue dans le bouchon de liège, l'iodure de méthyle s'échappe très facilement au travers de ces derniers, si bien ficelés soient-ils.

Pour provoquer la réaction, on chauffe ces ballons contenant le mélange d'iodure et de sulfite dans un bain d'eau, à une température ne dépassant pas 50° à 60°; on évite de la sorte la formation d'une trop grande pression, qui pourrait amener la rupture du flacon.

A la température indiquée, 70 grammes d'iodure de méthyle demandent douze à quinze heures de chauffe pour être transformés entièrement en sulfonate alcalin.

La réaction se fait d'après l'équation suivante :



Après traitement par le nitrate de plomb pour éliminer l'iodure, puis par l'acide sulfhydrique pour précipiter

(*) *Annales de chimie et de physique*, vol. CXLVIII, p. 96 (68^e ann.).

l'excès de plomb, il reste finalement, après évaporation à sec, un mélange de sulfonate et de nitrate alcalin. La séparation de ces deux sels est précisément le point délicat.

On se base généralement pour cela sur la solubilité du sulfonate dans l'alcool bouillant, le nitrate y étant considéré comme très peu soluble. Mais ce procédé, applicable pour les termes supérieurs à C⁵, dont les sulfonates sont suffisamment solubles dans l'alcool bouillant, ne l'est plus pour les premiers termes de la série, et surtout pour le composé méthylique, dont le sulfonate est à peu près complètement insoluble dans l'alcool bouillant. Ce dernier dissout alors autant de nitrate que de sulfonate. Il faut donc opérer autrement.

On se base alors sur la solubilité de l'acétate de potassium dans l'alcool à froid. (Une partie d'acétate se dissout dans deux parties d'alcool absolu à froid et dans trois parties à chaud.)

Il suffit donc de remplacer les sels sodiques par les potassiques et le nitrate de plomb par l'acétate, puis de faire digérer le mélange de sulfonate et d'acétate potassique dans de l'alcool froid, qui dissoudra seulement ce dernier sel. La séparation complète par ce procédé est difficile et nécessite l'emploi de grandes quantités d'alcool. J'y suis arrivé par un procédé peut-être un peu plus long, en ce sens que l'on revient à l'acide sulfonique, mais qui a l'avantage de supprimer l'emploi de l'alcool et de donner en outre une séparation bien complète.

On opère comme ci-dessus par l'acétate de plomb, mais en employant les sels sodiques, de façon à arriver finalement à un mélange de sulfonate et d'acétate sodique. On transforme alors, au moyen de HCl concentré, tout le

sodium en chlorure sodique, insoluble dans ce dernier acide, tandis que les acides sulfonique et acétique remis en liberté restent en solution.

Voici les détails de l'opération :

Le mélange des deux sels, dissous à peu près dans le moins d'eau possible, est additionné de HCl concentré jusqu'à cessation de précipitation de sel marin; après avoir séparé ce dernier par essorage à la trompe, on concentre le plus possible la solution par évaporation et on l'additionne de nouveau de HCl concentré, qui achève de précipiter les dernières traces de chlorure sodique. Après une dernière séparation de celui-ci, on évapore en reprenant plusieurs fois la solution par un peu d'eau jusqu'à expulsion complète des acides chlorhydrique et acétique. Il reste alors finalement un résidu sirupeux d'acide sulfonique, sur lequel nagent peut-être encore quelques rares cristaux de NaCl, faciles à enlever à la pince.

Après deux traitements par l'acide chlorhydrique concentré, tout le sodium, aussi bien de l'acétate que du sulfonate, a été éliminé à l'état de chlorure.

Il ne reste plus qu'à neutraliser l'acide sulfonique par du carbonate sodique ou potassique, pour obtenir le sulfonate alcalin tout à fait pur.

Voici maintenant, énumérées brièvement, les propriétés de ces nouvelles substances :

Naphtylamide — 4 — de l'acide méthansulfonique



La réaction entre le chlorure méthylsulfonique et la naphtylamine α a lieu ici plus facilement et plus énergiquement qu'auprès des termes suivants de la série. Il

suffit de chauffer pour amorcer la réaction qui s'achève d'elle-même avec dégagement de chaleur assez considérable; aussi, à certains moments, est-il même nécessaire de refroidir.

Les caractères de solubilité de cette substance, ainsi que de tous ses homologues supérieurs, sont semblables; ils ont été donnés à propos des composés isopropyliques et butyliques précédemment décrits. Elle cristallise bien d'un mélange d'eau et d'alcool en fines aiguilles soyeuses à aspect gras, fondant à 125° - 126° .

De même que pour les termes suivants, il faut absolument faire subir plusieurs fois le traitement par le noir animal à cette substance, pour l'obtenir tout à fait blanche.

L'analyse de ce produit a fourni les résultats suivants :

0gr246 de matière ont donné 0gr5378 de CO_2 et 0gr1148 de H_2O .

	Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{SO}_2\text{N}$.	Trouvé.
Carbone. . . .	59.67 %	59.59 %
Hydrogène. . .	4.98	5.16

Naphtylamide — 1 — de l'acide éthansulfonique



Cristallise en longs prismes incolores, groupés en macles. Cette substance est difficile à purifier par cristallisation, parce que, de même que le composé suivant, elle présente à un haut degré le phénomène de surfusion. Elle fond à 66° .

Analyse :

0^{gr}2098 du produit ont donné 0^{gr}4701 de CO² et 0^{gr}1411 de H²O.

	Calculé pour C ¹² H ¹⁵ SO ² N.	Trouvé.
Carbone. . . .	61.25 %	61.12 %
Hydrogène. . .	5.53	5.86

Naphtylamide — 1 — de l'acide α propansulfonique
C⁵H⁷SO²NH.C¹⁰H⁷.

De même que pour les deux substances suivantes, la réaction entre le chlorure d'acide et la naphtylamine demande pour s'achever complètement une chauffe d'au moins deux heures à une température d'environ 60°. Cette substance fond à 84°.

Analyse :

0^{gr}2071 de substance ont donné 0^{gr}476 de CO² et 0^{gr}1177 de H²O.

	Calculé pour C ¹³ H ¹⁵ SO ² N.	Trouvé.
Carbone. . . .	62.65 %	62.67 %
Hydrogène. . .	6.06	6.22

Naphtylamide — 1 — de l'acide β méthylpropan- α sulfonique (composé isobutylique) C⁴H⁹SO²NHC¹⁰H⁷.

Cristallise en paillettes blanches fondant à 107°.

Analyse :

0^{gr}2103 de matière ont donné 0^{gr}4913 de CO² et 0^{gr}1268 de H²O.

	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁷ SO ² N.	Trouvé.
Carbone. . . .	63.82 %	63.72 %
Hydrogène. . .	6.5	6.65

Naphtylamide de l'acide β méthylbutan δ sulfonique
(composé isoamylique) $C^5H^{11}SO_2NHC^{10}H^7$.

Paillettes blanches, nacrées, fondant à 90°-91°.

Analyse :

0gr2449 de substance ont donné 0gr5831 de CO_2 et 0gr1550 de H_2O .

	Calculé pour $C^5H^{11}SO_2N$.	Trouvé.
Carbone. . . .	64.98 %	64.93 %
Hydrogène. . .	6.86	7.02

D'après le travail de Hinsberg sur la séparation des amines primaires, secondaires et tertiaires (*), on sait que si l'on traite une amine par un excès de chlorure phénylsulfonique, on obtient, à côté de combinaisons solubles dans les alcalis, d'autres qui ne le sont pas, ces dernières en quantité d'autant plus grande qu'il y a plus de chlorure d'acide en excès. Les premières combinaisons sont les amides primaires du type $C^6H^5SO_2NH.R$ (R = radical hydrocarboné aliphatique). Les secondes sont des amides secondaires du type $(C^6H^5SO_2)^2 : N.R$.

De même, en faisant agir longtemps sur l'aniline ou sur la naphtylamine, les chlorures des acides sulfoniques gras en grand excès, j'ai obtenu également deux produits différents, l'un soluble dans les alcalis, c'est-à-dire l'amide primaire, l'autre insoluble, constituant l'amide secondaire du type $(R.SO_2)^2N.C^6H^5$. Ces composés ne sont pas encore connus, et je me propose de les étudier ultérieurement.

(*) (B — 1897 [2] 848).

Rappelons sous forme de tableau les points de fusion des nouvelles naphtylamides décrites précédemment :

		Point de fusion.
Composés normaux.	$\text{CH}^3.\text{SO}^2\text{NH.C}^{10}\text{H}^7$. . .	125°
	$\text{C}^2\text{H}^5.\text{SO}^2\text{NH.C}^{10}\text{H}^7$. . .	66
	$\text{C}^3\text{H}^7.\text{SO}^2\text{NH.C}^{10}\text{H}^7$. . .	84
	$\text{C}^4\text{H}^9.\text{SO}^2\text{NH.C}^{10}\text{H}^7$. . .	60
Composés iso.	$\text{C}^3\text{H}^7.\text{SO}^2\text{NHC}^{10}\text{H}^7$. . .	134°
	$\text{C}^4\text{H}^9.\text{SO}^2\text{NHC}^{10}\text{H}^7$. . .	107
	$\text{C}^5\text{H}^{11}.\text{SO}^2\text{NHC}^{10}\text{H}^7$. . .	91

Pour pouvoir comparer ces points de fusion avec ceux des termes analogues précédemment obtenus, il est nécessaire de les représenter graphiquement.

En prenant pour abscisses le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule et pour ordonnées les points de fusion correspondants, on obtient les figures suivantes :

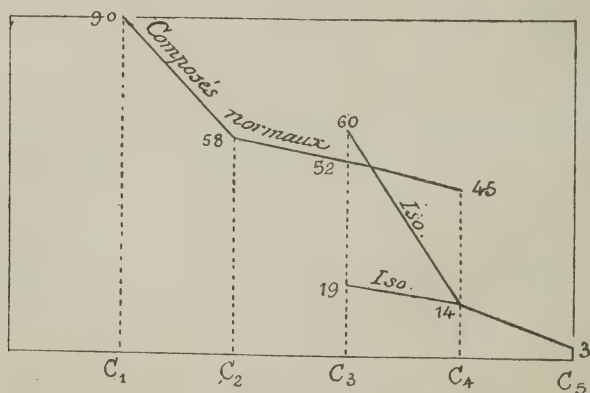


FIG. 1.

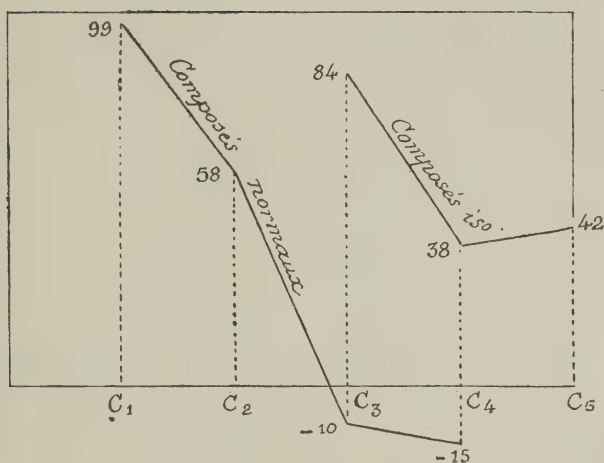


FIG. 2.

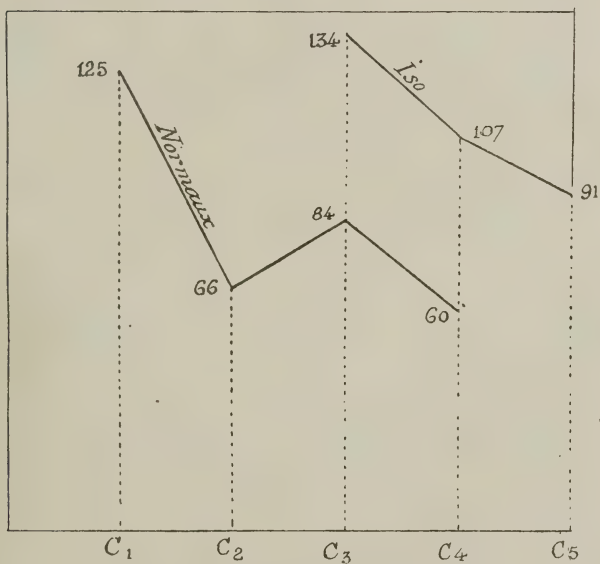


FIG. 3.

Comme on peut en juger, l'examen de ces schémas ne permet guère d'en tirer une loi générale. Tout ce que l'on peut constater, c'est un abaissement continuél du point de fusion chez ces trois séries de substances. Le moment où cet abaissement cesse pour faire place à un relèvement ne se voit pas ici, comme nous l'avons déjà dit au début de cette note. Ce relèvement doit évidemment se faire, mais il est fort probable qu'ici il a lieu à partir d'un terme de la série plus élevé que dans la plupart des autres groupes de substances où l'on constate un phénomène analogue.

D'ailleurs, les phénylamides semblent déjà montrer chez les composés *iso* une tendance au redressement de la courbe, et cela à partir du quatrième terme (points de fusion : 38 et 42).

Si l'on compare les points de fusion des phénylamides des acides sulfoniques gras avec ceux de leurs isomères, c'est-à-dire avec les amides dérivant de l'acide benzène sulfonique et dont le type est : $C^6H^5SO^2NHR$ (R = radical hydrocarboné de la série aliphatique), on constate un phénomène à peu près semblable.

Parmi les termes connus dans ce groupe de substances, nous n'avons trouvé que les suivants :

Méthylamide de l'ac. benzène sulfonique (*)	$C^6H^5SO^2NHCH^3$	=liquide.
Éthylamide (**)	id.	id. $C^6H^5SO^2NHC^2H^5$ F. = 58°
Propylamide (***)	id.	id. $C^6H^5SO^2NHC^3H^7$ F. = 36
Isopropylamide (***)	id.	id. F. = 26
Butylamide (normal) (***)	id.	$C^6H^5SO^2NHC^4H^9$ =liquide.
β Méthypropylamide (isobutyl) (iv)	id.	id. F. = 53°
β Méthybutanamide (isoamyl) (iv)	id.	$C^6H^5SO^2NHC^5H^{11}$ =liquide.

(*) (R — 3 — 16).

(**) (R — 3 — 13).

(***) (C — 1899 [2] 867 et 868).

(iv) (C — 1897 [2] 848).

En représentant graphiquement les points de fusion des substances signalées ci-dessus, on obtient le schéma suivant :

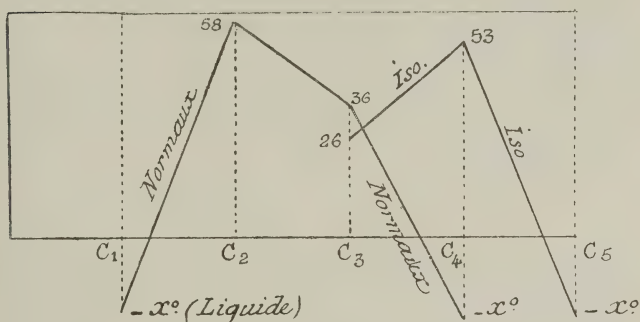


FIG. 4.

Comme on le voit, à part le premier terme, qui est liquide, il y a ici aussi une descente manifeste de la ligne reliant ces points de fusion, sans aucun indice de son redressement.

Il est à regretter que ces chimistes n'aient pas déterminé le point de fusion des substances renseignées comme liquides. A vrai dire, cela leur a été peut-être impossible.

Cet état pour le premier terme, la méthylamide de l'acide benzène sulfonique, paraît assez étrange, si l'on considère que chez les amides que j'ai préparées, les termes en C₁ dans les trois groupes de corps présentent au contraire le point de fusion le plus élevé ou à peu près (90°-99°-125°). Il se pourrait que la substance en question, présentant probablement, comme la plupart de ces amides, le phénomène de surfusion à un haut degré, eût été pour cette cause renseignée comme liquide par son auteur.

Remarquons en outre que le deuxième terme, le composé éthylique, présente le même point de fusion (58°) que son isomère.

Y aurait-il peut-être là un phénomène de tautométrie ? C'est, de même que le précédent, un point que je me propose de vérifier.

Quant aux composés analogues dérivant des acides naphtylsulfoniques, les deux premiers termes seulement ont été préparés :



donnant respectivement, pour leur point de fusion, 137 et 93 pour les dérivés α et 111 et 77 pour les dérivés β (*). Donc ici aussi descente manifeste.

Si l'on considère les dérivés halogénés des amides dérivant des acides benzène, toluène et naphtylsulfoniques, on observe également le même phénomène. Ces composés ont été préparés dernièrement par Chattaway (**), mais seulement les deux ou trois premiers termes. Parmi les nombreuses substances préparées par cet auteur, je ne citerai que les suivantes :

$\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2\text{N}.\text{Cl}.\text{CH}^3$	F. = 81°
$\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2\text{NCl}.\text{C}^2\text{H}^5$	F. = 52
$\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{SO}^2\text{NCl}.\text{CH}^3$	F. = 82
$\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{SO}^2\text{NCl}.\text{C}^2\text{H}^5$	F. = 86
$\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{SO}^2\text{NCl}.\text{C}^3\text{H}^7$	F. = 58
$\text{NO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{SO}^2.\text{NH}.\text{CH}^3$	F. = 125
$\text{NO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{SO}^2.\text{NH}.\text{C}^2\text{H}^5$	F. = 81

(*) (C — 1905 [1], 231 et 1010.)

(**) (Ibid.)

Pour les dérivés chlorés des acides naphtylsulfoniques, on observe également l'abaissement du point de fusion.

Enfin, une dernière observation concernant les amides qui ont fait l'objet de ce travail est celle-ci : tandis que chez les sulfamides la courbe des points de fusion des composés *iso* se trouve en dessous de celle des composés *normaux*, chez les *phényl-* et *naphtylamides*, c'est le contraire qui a lieu ; là, les composés isopropyliques, isobutyliques et isoamyliques possèdent un point de fusion plus élevé que leurs isomères normaux.

L'inverse semblant plutôt devoir se produire, ce fait pourrait peut-être s'expliquer, si réellement ces amides et en particulier les composés *iso* possédaient deux points de fusion, comme je crois l'avoir constaté chez l'isopropylsulfamide, dont l'un (60°) est supérieur à celui du composé normal (52°).

En d'autres termes, comme nous l'avons déjà dit, les écarts si considérables observés dans les points de fusion des substances qui nous occupent s'expliqueraient par la propriété qu'elles posséderaient de se présenter sous des états de *polymérisation* différents.

Dans le but de rechercher s'il en était réellement ainsi, j'ai déterminé le poids moléculaire de quelques-unes de ces substances. Si, en réalité, la descente du point de fusion avec l'élévation du poids moléculaire est provoquée par une polymérisation des premiers termes de la série, c'est-à-dire de ceux qui possèdent le point de fusion le plus élevé, on doit trouver pour ces substances des grandeurs moléculaires supérieures à celles qui correspondent à leurs poids moléculaires. La détermination de ces derniers ne pouvait se faire pratiquement que par *cryoscopie* ou par *ébullioscopie*, les autres procédés n'étant pas appli-

cables dans le cas présent. Le premier procédé a été employé de préférence.

J'ai expérimenté principalement sur les naphtylamides des acides sulfoniques gras; les résultats fournis par quelques-unes seulement de ces amides suffisent, en effet, pour éclairer la question.

On sait que la détermination du poids moléculaire par le procédé cryoscopique est basée sur la loi suivante : Dans un même dissolvant, les *abaissements moléculaires* sont les mêmes pour toutes les substances organiques et en général pour toutes les substances qui n'y subissent ni condensation ni décomposition; c'est-à-dire que l'on a

$$\frac{CM}{P} = \text{constante} \quad \text{ou} \quad \frac{CM}{P} = T;$$

d'où

$$M = \frac{TP}{C}.$$

T = abaissement moléculaire.

C = abaissement du point de congélation.

P = poids de substance dissoute dans 100 grammes de solvant.

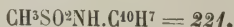
M = poids de la molécule-gramme de la substance à déterminer.

Voici les résultats que nous ont donnés les déterminations cryoscopiques faites sur six de ces amides :

a) Première détermination.

Substance employée : *naphtylamide — 1 — de l'acide méthansulfonique.*

Poids moléculaire calculé d'après la formule



Solvant employé pour toutes ces substances = *benzène*.

Poids de solvant employé	16 ^{gr} 854
Poids de substance dissoute dans 100 grammes de solvant	0 ^{gr} 4153
Point de congélation du solvant	3°675
Point de congélation du solvant avec substance.	3°583
Abaissement.	0°092

En appliquant à ce résultat la formule servant à la détermination du poids moléculaire et en remplaçant T par sa valeur 50 pour le benzène, on trouve $M = 225,6$.

b) Deuxième détermination.

Substance employée : *naphtylamide* — 1 — de l'acide *éthansulfonique*.

Poids moléculaire calculé d'après la formule

$$C^2H^5SO^2.NH.C^{10}H^7 = 255.$$

	1 ^{er} essai.		2 ^e essai.		3 ^e essai.		4 ^e essai.	
Poids de solvant . .	16 ^{gr} 33	—	16 ^{gr} 252	16 ^{gr} 33	16 ^{gr} 252	—		
Poids de substance dans 100 grammes de solvant	0,2824	—	0,3821	0,9779	1,1389	—		
Point de congélation du solvant	3°610	3°610	3°603	3°610	3°603	3°603		
Point de congélation du solvant avec substance	3°548	3°549	3°522	3°422	3°395	3°398		
Abaissement . . .	0°062	0°061	0°081	0°188	0°208	0°205		
Poids moléculaire trouvé . . . M =	226	230	236	260	271	272		

c) Troisième détermination.

Substance employée : *naphtylamide* — 1 — de l'acide α *propansulfonique*.

Poids moléculaire correspondant à la formule

$$\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^2.\text{NH}.\text{C}^{10}\text{H}^7 = 249.$$

	1 ^{er} essai.		2 ^e essai.		3 ^e essai.
Poids de solvant	17 ^g 058	—	—	—	16 ^g 283
Poids de substance dans 100 grammes de solvant.	0,3171	—	1,0065	—	1,541
Point de congélation du solvant	3°682	3°684	3°682	3°682	3°683
Point de congélation du solvant avec substance.	3°620	3°620	3°512	3°515	3°411
Abaissement	0°062	0°064	0°170	0°167	0,272
Poids moléc. trouvé. M =	255,6	247,7	296	301	319

d) Quatrième détermination.

Substance employée : *naphtylamide* — 1 — de l'acide β *méthylpropan α sulfonique (isobutane)*.

Poids moléculaire correspondant à la formule

$$\text{C}^4\text{H}^9\text{SO}^2.\text{NH}.\text{C}^{10}\text{H}^7 = 265.$$

	1 ^{er} essai.		2 ^e essai.		3 ^e essai.	4 ^e essai.	
Poids de solvant . .	16 ^g 143	—	16 ^g 62	—	16 ^g 143	16°62	—
Poids de substance dans 100 grammes de solvant	0,2905	—	0,5541	—	0,6553	1,2322	—
Point de congélation du solvant	3°60	—	3°557	3°557	3°600	3°557	3°557
Point de congélation du solvant avec substance	3°54	—	3°448	3°450	3°475	3°348	3°345
Abaissement	0°06	—	0°109	0°107	0°125	0,209	0°212
Poids moléculaire trouvé M =	242	—	253	257,4	262	294,6	290,6

e) Cinquième détermination.

Substance employée : *naphtylamide — 4 — de l'acide β méthylbutan δ sulfonique (isoamyl).*

Poids moléculaire correspondant à la formule



	1 ^{er} essai.		2 ^e essai.
Poids de solvant	16 ^{gr} 817	—	—
Poids de substance dans 100 gr. de solvant .	0,3442	—	0,9294
Point de congélation du solvant.	3°671	3°671	3°671
Point de congélation du solvant avec substance.	3°610	3°611	3°510
Abaissement	0°061	0°060	0°161
Poids moléculaire trouvé M =	282,1	286,8	289

f) Sixième détermination.

Substance employée : *phénylamide de l'acide β propan-sulfonique.*

Poids moléculaire correspondant à la formule



	1 ^{er} essai.		2 ^e essai.		3 ^e essai.	
Poids de solvant . .	16 ^{gr} 401	—	15 ^{gr} 778	—	—	—
Poids de substance dans 100 grammes de solvant . . .	0,231	—	0,8936	—	1,4336	—
Point de congélation du solvant . . .	3°675	3°675	3°676	3°676	3°676	3°676
Point de congélation du solvant avec substance . . .	3°615	3°616	3°498	3°500	3°410	3°408
Abaissement . . .	0°060	0°059	0°178	0°176	0°266	0°268
Poids moléculaire trouvé . . . M =	192,5	196	251	253	270	267

f^{bis}) Septième détermination (par *ébullioscopie*).

Substance employée : la même que la précédente.

Poids moléculaire = 199.

	1 ^{er} essai.	2 ^e essai.	3 ^e essai.	4 ^e essai.	
Poids de solvant	15 ^{gr} 752	14 ^{gr} 906	—	15 ^{gr} 752	—
Poids de substance dans 100 grammes de solvant.	0,278	0,8741	1,5933	1,8404	—
Point d'ébullition du sol- vant avec substance . .	0°823	1°014	1°076	0°986	0°988
Point d'ébullition du sol- vant	0°789	0°920	0°920	0°789	0°789
Élévation	0°034	0°094	0°156	0°197	0°199
Pression barométrique au commencem ^t de l'expé- rience.	758 ^{mm} 7	762 ^{mm} 1	762 ^{mm} 1	758 ^{mm} 7	—
Pression barométrique lors de la deuxième détermi- nation.	758 ^{mm} 6	761 ^{mm} 6	761 ^{mm} 1	758 ^{mm} 6	—
Différences.	0 ^{mm} 1	0 ^{mm} 5	1 ^{mm}	0 ^{mm} 1	—
Poids moléculaire trouvé d'après ces données . .	200,6	214,1	231,4	245,6	243

Disons de suite, comme on peut en juger par l'examen de ces résultats, que les chiffres trouvés pour les substances expérimentées sont sensiblement les mêmes que ceux de leurs poids moléculaires, mais pour autant seulement que l'on opère sur des solutions *extrêmement diluées*. Dans ces conditions, comme on peut le constater, les substances à points de fusion élevés se comportent de la même façon que celles occupant l'autre extrémité de la chaîne ; pour les unes comme pour les autres, les nombres trouvés correspondent, à peu de chose près, aux poids

moléculaires de ces substances. Donc il semblerait ne pas y avoir de polymérisation chez les premiers termes de la série, et l'abaissement du point de fusion serait alors dû à une autre cause.

Les chiffres trouvés ne sont donc exacts que pour des dilutions très grandes : il faut que le poids de substance dissoute dans 100 grammes de solvant ne dépasse pas 0^{gr}5 à 0^{gr}6 ; au delà de 1 gramme, on obtient des poids moléculaires trop forts, et, comme on pourra le constater, toutes les substances expérimentées se comportent de même, c'est-à-dire que chez elles le coefficient d'abaissement $\frac{C}{p}$ augmente avec la dilution.

Par exemple, pour la phénylamide de l'acide β propan-sulfonique, on a trouvé pour ce coefficient :

$$\frac{0,059}{0,231} = 0,2556; \quad \frac{0,176}{0,8936} = 0,200$$

et

$$\frac{0,266}{1,4336} = 0,185.$$

Comme on le voit, il diminue rapidement avec la concentration.

Or on sait, d'après les travaux de Raoult, que ces coefficients d'abaissement déterminés pour différentes substances dans un même dissolvant ont une valeur sensiblement constante et indépendante de la concentration, du moment où celle-ci ne dépasse pas une certaine limite ; même pour des dilutions extrêmes, c'est-à-dire depuis des abaissements de 0^o5 jusque 0^o04 et même jusqu'aux valeurs de C voisines de 0^o, cette remarque est encore vraie ; elle s'applique à la plupart des substances organiques neutres et à tous les dissolvants généralement employés. Il n'y aurait d'exceptions que pour certaines substances hydroxylées neutres, dont le coefficient

d'abaissement croîtrait avec la dilution et plus rapidement qu'elle.

Or, bien que l'on n'ait pas affaire ici à de semblables substances, on constate cependant à peu près le même phénomène, c'est-à-dire l'augmentation du poids moléculaire avec la concentration.

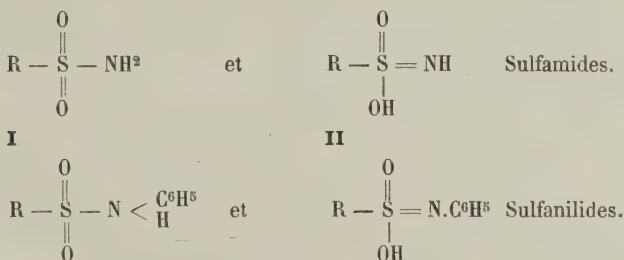
Bien que ce soit là un fait constaté chez la plupart des substances, il ne s'accuse presque jamais aussi nettement et surtout aussi rapidement pour de *si faibles accroissements de concentration*; il ne se manifeste, en général, d'après les travaux de Raoult, que pour des abaissements du point de congélation supérieurs à trois ou quatre degrés, c'est-à-dire donc pour des concentrations bien supérieures à celles auxquelles il apparaît dans le cas présent. Il ressort de là que, quoique les nombres trouvés soient loin de correspondre à une grandeur moléculaire double, ils semblent cependant indiquer chez ces corps une grande tendance à se polymériser en solution encore relativement diluée.

Ajoutons que du fait que ces substances ne sont pas polymérisées en solution très diluée, il ne ressort nullement qu'elles ne le sont pas davantage lorsqu'elles se trouvent à l'état solide.

Remarquons encore que les chiffres obtenus pour la phénylamide de l'acide β propansulfonique sont à peu près identiques, qu'ils soient obtenus par cryoscopie ou par ébullioscopie, en ce sens que par ce dernier procédé l'abaissement $\frac{C}{P}$ diminue également pour de très faibles accroissements de concentration, mais moins rapidement cependant que dans l'autre procédé.

En résumé, ces résultats ne nous permettent donc pas d'en tirer une conclusion certaine, et si l'on renonce à expliquer les écarts constatés dans les points de fusion

de ces substances par des états de polymérisation différents, on peut, à la rigueur, en chercher la raison dans des phénomènes de tautomérie que l'on peut supposer exister chez ces amides, car bien qu'elles ne présentent pas d'isomérisie stéréochimique (elles ne possèdent, en effet, ni carbone ni azote asymétrique), on peut cependant leur attribuer deux formules de constitution, aussi bien pour les sulfamides que pour leurs anilides :



Comme on le voit, le passage d'une formule à l'autre pourrait donc se faire seulement par déplacement d'un atome de H et par simple modification des liaisons.

Pour arriver à prouver cette transposition, il faudrait tout d'abord pouvoir provoquer chez une quelconque de ces amides le passage d'un de ses points de fusion à l'autre, en la soumettant à différents traitements. Jusque maintenant, les essais auxquels nous avons soumis l'amide de l'acide β propansulfonique, fondant à 60°, pour la faire repasser à la variété fondant à 19°, sont restés infructueux, ce qui n'infirme en rien cependant la possibilité de l'existence de deux points de fusion chez cette substance. La difficulté est sans doute de trouver les conditions pouvant amener une modification dans son état d'agrégation.

Dans tous les cas, comme on le voit, cette question est encore loin d'être résolue et exigerait pour cela des résultats plus probants que ceux auxquels nous sommes arrivé. Mais tout incomplets que soient ces résultats, ils nous auront cependant ouvert la voie pour d'autres recherches qui nous permettront peut-être plus tard d'élucider cette question.

En terminant cette note, qu'il me soit permis d'adresser ici mes plus sincères remerciements à M. le professeur Spring, pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me donner au sujet de ces recherches.

Université de Liège. Institut de chimie générale.
Janvier 1906.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Errera (L.). Sur les caractères hétérostyliques secondaires des Primevères. Bruxelles, 1905; extr. in-8° (32 p. et 1 pl.).

— Glycogène et « paraglycogène » chez les végétaux. Bruxelles, 1905; extr. in-8° (36 p.).

Massart (J.). Léo Errera (1858-1905). Bruxelles, 1905; in-8° (40 p., portrait).

— Discours prononcés aux funérailles de Léo Errera, le 4 avril 1905. Bruxelles, 1905; extr. in-8° (18 p.).

Philippot (H.). Le cercle méridien de Repsold. Bruxelles, 1905; extr. in-8° (48 p., fig.).

Gérard (Léon). Halage électrique des bateaux. Notice sur les expériences relatives aux tracteurs à adhérence proportionnelle. Bruxelles, 1905, extr. in-8° (16 p.).

Clarke (John) et Gérard (Léon). Étude économique et technique de la traction mécanique des bateaux par les procédés américains. Bruxelles, 1905; in-8° (35 p.).

Kölliker (A.). Die Entwicklung der Elemente des Nervensystems. Leipzig, 1905; in-8° (38 p., 4 pl.).

BERLIN. *Königl. geologische Landesanstalt und Bergakademie*. Jahrbuch, 1902.

AMÉRIQUE.

CAMBRIDGE. *Museum of Zoölogy*. Memoirs, vol. XXXII, 1905; in-4°.

SAINT-LOUIS. Missouri Botanical Garden, 16th annual report. 1905.

WASHINGTON. *Department of Agriculture*. Yearbook, 1904.

— *U. S. Geological Survey*. Mineral ressources, 1903. — Monographs, vol. XLVII. — 25th annual report, 1903-1904.

Calogeras (J.-P.). As minas do Brasil e sua legislação, I. Rio-de-Janeiro, 1904; in-8° (xiv-477 p.).

Hovey (Edmund Otis). The « grande soufrière » of Guadeloupe. New-York, 1904; in-8° (18 p.).

Rivière (Émile). Inauguration du monument de Gabriel de Mortillet (26 décembre 1905). Le Mans, 1905; extr. in-8° (6 p.).

— Les rabots magdaléniens en silex des grottes de la Dordogne. Le Mans, 1905; extr. in-8° (6 p.).

Deloge (Yves). L'Année biologique. Comptes rendus annuels des travaux de biologie générale, 8^e année, 1903. Paris, 1905; in-8° (xxiv-475 p.).

OTTAWA. *Department of Marine and Fisheries*. Report of the Meteorological Service of Canada, 1903; in-4°.

CALCUTTA. *Meteorological Department*. Rainfall of India. 1904; in-4°.

The Nautical Almanach for 1909; in-8°.

LONDRES. *Royal Society*. Report to the government of Ceylon on the pearl oyster fisheries, part III and IV, 1905; in-4°.

Verbeek (R.-D.-M.). Description géologique de l'île d'Ambon. (Édition française du « *Jaarboek van het Mijngewezen in Nederlandsch Oost-Indië* », t. XXXIV, 1905.) Batavia, 1905; in-8° (xxi-323 p., avec un atlas de 6 feuilles).

Hepites (St.-C.). Moyens d'investigation en météorologie, discours et réponse du Dr J. Félix. Bucarest, 1905; in-4° (55 p.).

Goppelsroeder (Friedr.). Anregung zum Studium der auf Capillaritäts- und Adsorptionerscheinungen beruhenden Capillaranalyse. Bâle, 1906; in-8° (239 p.).

COPENHAGUE. *Conseil permanent international pour l'exploration de la mer*. Rapports et procès-verbaux des réunions, vol. IV, 1904-1905. In-4°.

— Bulletin des résultats acquis, année 1904-1905, n° 4.

— Publications de circonstance. N° 28 : Bericht über die Anstalten zur Vermehrung des Lachses und der Meerforellen in den Flüssen der Ostsee. N° 29 : On the distribution and the migration of *Muggiaea atlantica* Cunningham in the English Channel, the Irish Sea, and of the South and West Coasts of Ireland, in 1904 (Lewis Henry Gouch). Nos 30-31 : Kurze Beschreibung eines elektrisch registrierenden Strommessers, mit Textfiguren. — Etliches über Strommessung (R.-J. Witting). N° 32 : A self-closing water bucket for plankton investigation (Charles Atwood Kofoid). 1905.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1906. — N° 3

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 5 mars 1906.

M. J.-B.-V. MASIVUS, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier EDM. MARCHAL, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. Éd. Van Beneden, C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, Ch. Lagrange, J. Deruyts, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, Julien Fraipont, A. Jorissen, Pol. Francotte, Paul Pelseneer, M. Delacre, A. Gravis, *membres*; Ch.-J. de la Vallée Poussin, Aug. Lameere, Th. Durand, Max. Lohest, J. Massart et A. Demoulin, *correspondants*.

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique adresse :

1^o Une expédition d'un arrêté royal du 20 janvier dernier, décernant à M. G. Cesàro le prix décennal des mathématiques appliquées, pour la période transitoire de 1894-1902. (*Applaudissements.*)

M. le Secrétaire perpétuel écrira à M. Cesàro, pour le féliciter au nom de la Classe;

2^o Cinq exemplaires du rapport du jury qui a décerné le prix décennal des mathématiques pures pour la période de 1894-1903. — Remerciements.

— MM. H.-G. Van de Sande-Bakhuysen, le Dr Gustave Le Bon et Robert Koch, élus associés, accusent réception de leur diplôme.

— M. Ch. Lagrange demande le dépôt de quatre billets cachetés datés respectivement des 12, 15 et 20 février et du 1^{er} mars. — Accepté.

— L'Université d'Aberdeen annonce qu'elle fêtera au mois de septembre prochain le 400^e anniversaire de sa fondation. — Les félicitations de l'Académie seront exprimées à cet illustre corps savant.

— M. Morten P. Porsild informe que, dans le courant de l'été 1906, une station arctique scientifique sera établie sur la côte sud de l'île de Disko, au Groenland

danois. Les frais de la fondation sont couverts grâce à la générosité de M. A. Holck, conseiller de Justice à Copenhague; le Gouvernement danois a promis un budget annuel de 14,000 francs.

A cette station sera installé un laboratoire pourvu des appareils les plus nécessaires pour des recherches biologiques. *On y réservera des places de travail* pour des savants, *étrangers ou danois*, limitées provisoirement à deux. Les savants auront gratuitement à leur disposition les appareils scientifiques et de voyage, la bibliothèque de la station, etc.; on leur assurera les occasions de faire le voyage de Copenhague à la station, aller et retour, le logement gratuit et la nourriture à bon marché au Groenland. Les premiers visiteurs pourront être reçus dès 1907, et d'ici là on fera connaître à qui les demandes de séjour pourront être adressées. A la station, on s'efforcera de réunir les ouvrages sur la *nature arctique (antarctique ou alpine)* en général, et spécialement sur la *biologie arctique*.

Il est fait appel dans ce but aux Académies, aux sociétés et aux auteurs, qui recevront, en échange de leurs ouvrages, tout ce qui sera publié par la station.

Les félicitations de l'Académie seront adressées à M. le directeur Porsild pour cette fondation.

Adresse provisoire jusqu'au 1^{er} mai : Copenhague, S. Danemark.

— Hommage d'ouvrages :

1^o Rapports scientifiques publiés sous la direction de la Commission de la *Belgica*. Botanique : *Les Phanérogames des Terres magellaniques*; par E. De Wildeman;

2° *Le Bruxellien des environs de Bruxelles*; par M. Mourlon;

5° *Prinzipien der generellen Morphologie der Organismen*; par Ern. Haeckel, associé, à Iéna;

4° *Biscayan Plankton. Part VII : Mollusca (excluding Cephalopoda)*; par Paul Pelseneer;

5° *Installation des pendules à l'Observatoire royal de Belgique*; par E. Delporte;

6° *Revision des Prionides (1^{re} partie)*; par Aug. Lameere;

7° *La tuffoïde kératophyrique de Grand-Manil*; par Émile Mathieu (présenté par M. C. Malaise, avec une note qui figure ci-après).

— Remerciements.

— Les travaux manuscrits suivants seront soumis à l'examen :

1° *Sur les écarts entre la courbe calculée et la courbe observée à l'ergographe*; par M^{lle} J. Ioteyko, docteur en médecine, etc. — Commissaires : MM. Fredericq et Vanlair;

2° *Théorie des parallèles*; par E. Huberty, colonel retraité (Uccle). — Commissaire : M. Ch. Lagrange;

3° *Distances remarquables dans le triangle*; par Lucien Godeaux, étudiant, à Ath. — Commissaire : M. Neuberg;

4° *Contribution à l'étude des actinomètres électro-chimiques*; par G. de Fooz, ingénieur, docteur en sciences mathématiques et physiques. — Commissaires : MM. De Heen et Van der Mensbrugghe;

5° *Électricité statique : Nouvelles découvertes avec leur application au paratonnerre, tout spécialement*; par J. Boens, électricien à Saint-Gérard. — Commissaire : M. P. De Heen;

6° *Contribution à l'étude des solutions gazeuses* (1^{re} partie); par Eug. Calzavara, chef de laboratoire aux laboratoires Goldschmidt. — Commissaires : MM. Van der Mensbrugghe et Spring;

7° a) *Errata divers du manuscrit intitulé : « Sciences naturelles. — Forces naturelles. — Notes sur les moulins à vent, etc. »*; b) *Notes complémentaires concernant les moulins à vent*; par C.-H. Delaey, maréchal des logis retraité. — Commissaire : M. De Heen;

8° *Sur une généralisation de la fonction $z(s)$ de Riemann*; par J. Beaupain, ingénieur en chef des mines. — Commissaires : MM. de la Vallée Poussin, Deruyts et Mansion.

PROGRAMME DU CONCOURS POUR 1907.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

PREMIÈRE QUESTION.

On peut assimiler au phénomène de la déliquescence proprement dite divers phénomènes d'absorption de gaz ou de vapeurs par des solides ou des liquides, tels que l'absorption du gaz sulfureux SO_2 par le camphre et l'acétone, du gaz ammoniac NH_3 par divers sels ammoniacaux, surtout le nitrate, du gaz chlore par le trichlorure d'antimoine, etc.

On demande de compléter nos connaissances sur les faits de ce genre par de nouvelles recherches méthodiquement instituées. — Prix : 1,000 francs.

DEUXIÈME QUESTION.

Trouver, en hauteur et en azimut, les expressions des termes principaux des déviations périodiques de la verticale, dans l'hypothèse de la non-coïncidence des centres de gravité de l'écorce et du noyau terrestres. — Prix : 800 francs.

TROISIÈME QUESTION.

Entre les éléments de deux formes du second ordre (deux systèmes plans non superposés, un système plan et une gerbe, deux gerbes de sommets différents), on établit une correspondance quadratique (« *Verwandschaft zweiten Grades* », dans le sens de REYE, *Geometrie der Lage*, vol. II, chap. XXII).

Étudier les systèmes d'éléments qu'on déduit par jonction ou par intersection des couples d'éléments homologues des deux formes du second ordre. — Prix : 800 francs.

QUATRIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur le siège de la pression osmotique. — Prix : 600 francs.

SCIENCES NATURELLES.

PREMIÈRE QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur les transformations qu'éprouvent les matières azotées dans l'organisme animal ou végétal. — Prix : 1,000 francs.

DEUXIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur la formation des gamètes, les phénomènes intimes de la fécondation ou les

premières divisions nucléaires dans des Algues. — Prix : 800 francs.

TROISIÈME QUESTION.

Décrire les silicates de notre pays, y compris ceux qui entrent dans la composition des roches. — Prix : 800 francs.

QUATRIÈME QUESTION.

On demande des recherches organogéniques sur l'appareil urinaire de l'Amphioxus. — Prix : 1,000 francs.

CINQUIÈME QUESTION.

Étudier au point de vue morphologique et physiologique l'évolution des organes excréteurs chez des Invertébrés à néphridies. — Prix : 800 francs.

Les mémoires devront être inédits et écrits lisiblement. Ils pourront être rédigés en français, en flamand ou en latin; ils devront être adressés, franc de port, à M. le Secrétaire perpétuel, au Palais des Académies, avant le 1^{er} août 1907.

**DISPOSITIONS GÉNÉRALES CONCERNANT
LES CONCOURS ANNUELS.**

L'Académie exige la plus grande exactitude dans les citations; les auteurs auront soin, par conséquent, d'indiquer les éditions et les pages des ouvrages cités. On n'admettra que des planches manuscrites ou photographiques.

Les auteurs ne mettront point leur nom à leur ouvrage; ils y inscriront seulement une devise, qu'ils reproduiront sur un pli cacheté renfermant leur nom et leur adresse; il est défendu de faire usage d'un pseudonyme. Faute de satisfaire à ces formalités, le prix ne pourra être accordé.

Les mémoires remis après le terme prescrit et ceux dont les auteurs se feront connaître, de quelque manière que ce soit, seront exclus du concours.

L'Académie croit devoir rappeler aux concurrents que les mémoires soumis à son jugement sont et restent déposés dans ses archives. Toutefois, les auteurs peuvent en faire prendre copie, à leurs frais, en s'adressant à cet effet au Secrétaire perpétuel.

PRIX PERPÉTUELS.

PRIX CHARLES LEMAIRE.

QUESTIONS RELATIVES AUX TRAVAUX PUBLICS.

(Huitième période : 1^{er} juillet 1905 au 30 juin 1907.)

Conformément aux dispositions testamentaires de M^{lle} Lemaire, un prix de 1,400 francs sera décerné, — sous le nom de « Charles Lemaire », son frère, ancien ingénieur des ponts et chaussées, — à l'auteur du meilleur mémoire publié sur des questions relatives aux travaux publics.

Seront seuls admis les ouvrages présentés par des auteurs belges ou naturalisés. Ils devront être rédigés en

français ou en flamand, et publiés en Belgique pendant la période du 1^{er} juillet 1905 au 30 juin 1907.

Le délai pour la remise de ces ouvrages expirera le 30 juin 1907; ils devront être adressés, franc de port, à M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie, au palais des Académies, à Bruxelles.

Conformément à la proposition faite par le jury qui a jugé la septième période de ce concours, la Classe des sciences, interprétant largement les termes de la donation, considérera dorénavant aussi comme concurrents ceux qui signaleraient leurs études, leurs expériences, leur pratique concernant des questions relatives aux travaux publics, par un simple rapport, bref et précis, adressé également au Secrétaire perpétuel de l'Académie.

Le résultat du concours sera proclamé dans la séance publique de la Classe des sciences, en décembre 1907.

PRIX CHARLES LAGRANGE

POUR LA PHYSIQUE DU GLOBE.

(Deuxième période : 1905-1908.)

Conformément à la volonté du fondateur, un prix de 1,200 francs sera décerné à l'auteur (belge ou étranger) du meilleur ouvrage imprimé ou manuscrit, *mathématique* ou *expérimental*, constituant un progrès important dans la connaissance mathématique de la Terre.

La deuxième période de ce concours, ouverte le 1^{er} janvier 1905, sera close le 31 décembre 1908.

Les ouvrages devront être adressés (franc de port) à

M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie, au palais des Académies, à Bruxelles, avant le 1^{er} janvier qui commence la période suivante du concours.

Les ouvrages imprimés devront avoir été publiés pendant les dix années qui précèdent la clôture de la période de concours. Les manuscrits pourront être signés. Dans le cas où l'auteur désirerait conserver l'anonyme, il est tenu d'inscrire une devise sur son mémoire, devise qui sera reproduite sur l'enveloppe d'un billet cacheté faisant connaître son nom et son domicile. Il est défendu de faire usage d'un pseudonyme.

Le prix remporté par un travail manuscrit ne sera délivré que contre la présentation du premier exemplaire imprimé de ce travail.

Le résultat du concours sera proclamé dans la séance publique annuelle de la Classe des sciences.

NOTE BIBLIOGRAPHIQUE.

MATHIEU (ÉM.), *La tuffoïde kéraatophyrique de Grand-Manil.*

J'ai l'honneur d'offrir à la Classe des sciences, de la part de M. Émile Mathieu, capitaine du génie et répétiteur à l'École militaire, *La tuffoïde kéraatophyrique de Grand-Manil.*

J'avais signalé en 1902, dans les schistes siluriens de Grand-Manil, une nouvelle porphyroïde. Cette roche est décrite par le capitaine Mathieu, sous le rapport du gisement, de l'examen microscopique, de l'analyse chimique et de la discussion de l'origine de la roche.

Une planche donne la microstructure de la roche cristalline et des roches avoisinantes.

Les conclusions de l'auteur sont les suivantes :

« 1° Des arguments lithologiques et paléontologiques conduisent à distinguer, dans le gisement de Grand-Manil, trois zones superposées; chaque zone comprend à la base une roche porphyroïde passant à un schiste fossilifère, qui contient les éléments remaniés de la couche sous-jacente;

» 2° Ce gisement est contemporain des schistes ou quartzophyllades sous-jacents (assise de Gembloux); il est interstratifié entre ceux-ci et les schistes de Grand-Manil;

» 3° Les roches porphyroïdes de Grand-Manil ne sont pas dues à des épanchements de lave sous-marine; il est plus vraisemblable de les attribuer à des matériaux arrachés, par érosion, à des masses kéraatophyriques existant sur le littoral;

» 4° Ce phénomène érosif et sédimentaire s'est répété trois fois consécutives; pendant les intervalles, la mer silurienne a remanié la couche sous-jacente et une faune s'y est établie; après la troisième formation, la sédimentation normale a repris;

» 5° Je propose, pour désigner le gisement de Grand-Manil, le terme de *tuffoïde kéraatophyrique*, la tuffoïde étant, par extension, un ensemble qui comprenait, à l'origine, un complexe de sédiments normaux et de tufs clastiques (provenant par érosion de masses volcaniques voisines) et qui a été métamorphosé dans la suite par redressement des couches encaissantes. »

C. MALAISE.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Sur le chlorure d'acétyle comme réactif des alcools pinacoliques; par Maurice Delacre, membre de l'Académie.

Dans une longue série de recherches sur l'isomérisation de la pinacoline, j'ai été amené à mettre en lumière un fait qui constitue, à mon avis, le premier cas irréfutable de changement de structure dans cette série.

Il s'agit de la transformation, par l'intermédiaire de la bromhydrine, du pseudobutyl-éthylène (dissymétrique et non symétrique) en tétraméthyl-éthylène (symétrique et non dissymétrique).

Cette action des acides halogénés m'a conduit à distinguer entre la formule virtuelle de la bromhydrine et sa formule réelle. De la même manière, j'ai parlé des formules réelle et virtuelle de l'alcool.

Mes études, que, de parti pris, j'avais faites exclusivement analytiques, devaient, dès ce moment, s'appuyer sur la synthèse. Dans ce but, je me suis attaché à choisir deux méthodes absolument comparables permettant de conduire l'une à l'alcool symétrique, l'autre à l'alcool dissymétrique. J'ai présenté à la Classe, dans la séance de janvier, les premiers résultats de cette étude.

Ces deux alcools ont été identifiés par leurs bromures, et je m'étais réservé de revenir sur la question de leur identification directe, aussitôt que j'aurais pu les purifier convenablement.

A la lecture d'une note présentée par M. Henry à la séance de décembre (*), mais dont je n'ai eu connaissance

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1905, p. 537.

qu'après la séance du mois de février, j'ai vu que mon savant maître avait pris les devants dans la solution de ce problème.

Au moyen du chlorure d'acétyle, il a pu trouver une différence très nette entre, d'une part, l'alcool tertiaire préparé par la méthode Grignard et, d'autre part, l'alcool pinacolique.

A défaut de l'identification directe qui devait me conduire à saisir les différences pouvant exister entre les deux alcools, j'ai tenu à appliquer l'action du chlorure d'acétyle à un échantillon qui me restait encore de l'alcool dissymétrique de synthèse.

24 gr. + 19 gr. de chlorure d'acétyle ont dégagé 7 gr. de HCl. Après lavage et dessiccation, on a rectifié avec une colonne Le Bel à six boules

a)	88 - 118°	4 gr.
b)	118 - 135	3
c)	135 - 142	15
d)	Rés.	3

La fraction c, chauffée pendant une demi-heure à 160° avec 30 gr. de KOH pulvérisé, a donné un liquide qui, séché sur CO_2K_2 , pesait 9 gr. Rectifié à la colonne Le Bel.

- 120°	$\frac{1}{2}$ gr.
120 - 121	5
Rés.	2

D'autre part, j'ai répété l'action du chlorure d'acétyle sur un échantillon d'alcool pinacolique assez pur. Sans vouloir décider s'il se forme ou non de l'éther chlorhydrique, j'ai confirmé la formation d'une acétine bouillant vers 145° :

- 135°	8 gr.
135 - 143	26
Rés.	6

Cette acétine, chauffée avec KOH (2 p.) à 160°, à reflux, régénère l'alcool pinacolique.

Le composé dissymétrique de synthèse, à l'égard de son action sur le chlorure d'acétyle, s'identifie donc avec l'alcool pinacolique.

Mais évidemment, pour la solution du problème qui me préoccupe, la réaction du chlorure d'acétyle ne vaut que comme comparaison. D'autre part, puisqu'il s'agissait, non plus de déterminer des analogies, mais de confirmer une différence, il m'était permis d'employer, au lieu de la méthode de Grignard avec le bromure d'isopropyle, celle plus rémunératrice utilisée par M. Henry, en partant de l'isobutyrate de méthyle.

D'après M. Henry, l'alcool tertiaire qu'il a obtenu bout à 116-117°.

Prianischnikow (*) avait trouvé, en 1871, 112-115°. Kaschirsky (**), en 1878, 118°-119°; Pawlow (***), en 1879, 117° (P. 744^{mm}); Bogomolez (iv), en 1881, 117-118°; Rizza (v), en 1882, 117-120°.

Sans chercher à relever les contradictions qui existent entre ces différents chimistes au point de vue de la constitution de leurs alcools et ne considérant que les points d'ébullition, je ferai remarquer que, si les deux alcools secondaire et tertiaire existent réellement comme tels, l'alcool décrit par Rizza, notamment, doit avoir, contrairement à ce qu'il pense, la constitution d'un dérivé non pas symétrique, mais dissymétrique. Il aurait donc

(*) *Bull. de la Soc. chimique*, t. XVI, p. 303, 1871.

(**) *Berichte*, t. XI, p. 984, 1878.

(***) *Ann.*, t. CXCVI, p. 123.

(iv) *Ann.*, t. CCIX, p. 84.

(v) *Berichte*, t. XV, pp. 358 et 948.

constaté pour l'alcool pinacolique (Éb. 120°5-121°) un point d'ébullition (117-120°) notablement inférieur à la réalité. Cela n'a rien d'étonnant avec une méthode de ce genre.

Il importait donc de vérifier la constante 116-117° admise par M. Henry. En opérant dans les mêmes conditions que lui, j'ai obtenu un produit bouillant entre 115 et 120° sans guère de fixité et conservant, malgré une rectification soignée, l'odeur très forte de l'isobutyrate de méthyle.

J'ai appliqué ensuite la méthode telle qu'elle a été utilisée par M. Masson (*) pour préparer l'alcool hexylique avec le butyrate de méthyle; j'ai chauffé quatre heures à reflux, puis après repos convenable, j'ai saponifié par la potasse alcoolique l'ester non attaqué. Le produit, très soigneusement séché, a donné à la rectification (Le Bel à six boules) les chiffres suivants :

Op.	I	II (P. 762 ^{mm}).
100 - 115°	9 gr.	110 - 115° 5 gr.
115 - 118,5	19	115 - 118 11
118,5 - 120	45	118 - 119 26
		119 - 120 16
Rés.	4	Rés. 4

On voit que ceci ne confirme pas le point d'ébullition 116-117°. Il y a une tendance à atteindre le point d'ébullition de l'alcool pinacolique. Or j'ai appris par expérience que *l'alcool pinacolique a un point d'ébullition d'autant plus élevé qu'il est plus pur.*

Revenons à l'action du chlorure d'acétyle sur cet alcool;

(*) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 483.

elle conduit à l'éther chlorhydrique, et M. Henry en a conclu que cela constituait une différence caractéristique entre lui et l'alcool pinacolique.

Cette dernière réaction donne un acétate; elle est donc en quelque sorte *positive* et constitue, lorsqu'elle réussit, un des caractères utiles à l'identification. C'est en ce sens que je m'en suis servi plus haut.

Au contraire, l'action du chlorure d'acétylène sur l'alcool tertiaire est *négative*. Cela tient-il à la nature du produit ou à son état de pureté? Je crois qu'il serait difficile de répondre sûrement à cette question.

J'ai démontré, notamment, que l'action de l'acide bromhydrique sur le pseudobutyl-éthylène, suivant que ce dernier est pur ou mélangé de 15 % de pseudobutyl-acétylène, change complètement de caractère. Il semble que la pureté doive avoir beaucoup plus d'influence sur la réaction d'un alcool tel que celui dont nous parlons. Ce n'est pas le moment de me départir de la suspicion en laquelle je tiens les réactions exécutées avec des produits impurs.

J'estime que l'individualité du produit doit d'abord être *déterminée* par des rectifications. J'ajouterai que, dans ce cas-ci, j'attache une signification particulière au point de congélation, et, tout en ayant peu de foi en les analogies des constantes physiques, je ne puis oublier que les alcools tertiaires ont la réputation de se congeler plus facilement que les alcools secondaires. En ce sens et à côté de l'alcool pinacolique (Cong. + 5°4), qui serait secondaire, l'alcool tertiaire devrait être presque un solide à la température ordinaire.

Toutes les précautions pour isoler l'alcool synthétique tertiaire à l'état de pureté ne seront pas superflues en vue

d'effacer les contradictions entre les chimistes qui se sont occupés de la synthèse de ces alcools. La méthode de Grignard que nous avons employée, M. Henry et moi, doit conduire nécessairement à résoudre cette question importante.

A ce moment, nul doute que le chlorure d'acétyle ne devienne un précieux moyen d'investigation. J'espère, quant à moi, que le résultat que M. Henry a enregistré trouvera une confirmation complète. Si cela est, il me sera permis de resserrer encore le champ où je me suis efforcé depuis quelques années d'enfermer le phénomène d'isomérisation, objet de mes longues recherches.

Contribution à l'analyse du phénomène de l'induction électrostatique ()*; par P. De Heen, membre de l'Académie.

PARTIE THÉORIQUE.

Nous avons démontré précédemment, par l'expérience et conformément à notre théorie des phénomènes électriques, qu'au phénomène de l'*influence électrique* s'en superpose un autre que nous avons désigné sous le nom d'*induction électrostatique*. Il n'est pas inutile de remarquer ici qu'en Angleterre, notamment, on désigne souvent l'influence par le mot induction, alors que nous

(*) Nous avons montré l'existence de ce phénomène en 1902 (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 1902, p. 685); voir également *Prodrome de la théorie mécanique de l'électricité*, p. 48 (Hayez, 1903), ensuite *La matière : sa naissance, sa vie, sa fin*, p. 10 (Hayez, 1905, Bruxelles).

attribuons à ces deux mots des significations tout à fait distinctes.

Nos observations s'étaient rapportées jusqu'à présent à l'induction développée par des *ions libres* se déplaçant par rapport au conducteur induit, et développant ainsi un champ que nous désignerons sous le nom de *champ mobile*. Tel est, par exemple, le champ produit par l'aigrette électrique. L'ion étant conçu comme un élément gyrostatique aspirant et propulsant déformable, un ion α (fig. 1) placé à la surface d'un conducteur se déformera

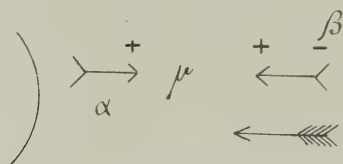


FIG. 1.

positivement si un ion β s'en rapproche par suite de l'accroissement de la pression d'éther qui se développe dans l'espace α , pression que caractérise l'intensité du champ. L'inverse aura lieu si l'ion β s'éloigne.

Nous avons montré que des ions libres β , tels que ceux de l'aigrette, déterminent un phénomène d'*induction* qui ne peut être confondu avec le phénomène de l'*influence*, par cela que le signe de la charge induite est le même en tous les points du conducteur induit, qu'ensuite la tension de cette charge dépend de la forme et de l'orientation de ce conducteur et qu'enfin il est possible d'obtenir des charges induites permanentes. On ne peut non plus attribuer la charge induite à un transport de particules électrisées partant de l'inducteur pour venir se déposer sur l'induit, car le phénomène persiste si l'on interpose

un diélectrique, lequel ne se laisse pas traverser par des particules électrisées, ainsi que le montre l'opacité du verre pour les rayons cathodiques.

Si donc l'induction est le résultat de l'apparition d'un ion β dans le voisinage de l'induit α , il est évident que le même effet devra se manifester si l'on vient à électriser subitement un conducteur placé en β , et nous nous trouvons devant cette difficulté qui consistait à nous demander pourquoi, dans ces conditions, on observait le phénomène de l'influence et non le phénomène de l'induction.

Nous allons montrer que l'induction et l'influence sont deux phénomènes consécutifs; que, par conséquent, le premier phénomène se montre si l'opération est réalisée pendant *un temps* très court, alors que le deuxième n'apparaît que si l'équilibre dynamique *a le temps* de se produire.

Dans le présent travail, nous développerons principalement des considérations théoriques, nous réservant de publier ensuite de nouvelles confirmations expérimentales, résultat de recherches entreprises en collaboration avec un autre physicien, M. Bronislawski.

Si nous considérons un ion α (fig. 2) orienté, par exemple, positivement, il en résulte, *au moment* de son

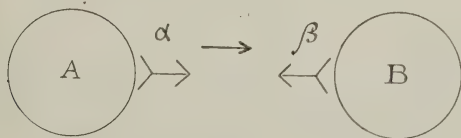


FIG. 2.

apparition, la production d'une demi-onde comprimée d'éther, déterminée par l'action propulsive; cette demi-

onde, en atteignant l'ion β du conducteur induit B, le déforme positivement (l'inverse aurait lieu pour la même raison si l'orientation était négative).

Si le temps pendant lequel l'inducteur A reste chargé est très petit, les choses en restent là et l'induit B possède pendant cette période une charge de même nom que l'inducteur sur toute sa surface. Lorsque A se décharge, l'induction se produit en sens contraire et B se décharge également.

Il en sera, par exemple, ainsi lorsque l'on soumettra l'induit à un inducteur recevant une charge instantanée obtenue par induction électromagnétique.

Dans l'opération que nous venons d'indiquer, l'impulsion étherée a seule eu le temps de se propager de A à B; mais si le mode de raccordement gyrostatique qui correspond à l'état d'équilibre stable a le temps de se produire, nous constatons l'influence. Les ions α et β se raccordent alors ainsi que la figure 3 l'indique. Nous obten-

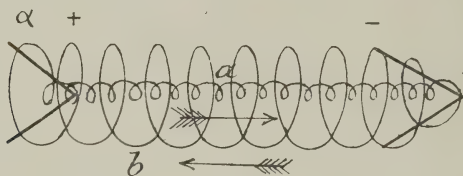


FIG. 3.

nous l'équivalent de l'emboîtement de l'étincelle gyrostatique positive et de l'étincelle gyrostatique négative b , dans le milieu étheré, le mouvement de retour b orientant β négativement. Nous dirons alors qu'il y a *influence* et que le *champ est raccordé*. Nous désignerons également ce tourbillon, dont l'axe représente la *ligne de force*, sous le nom de *tourbillon de force*.

Ainsi que nous le verrons plus loin, il est possible de réaliser des champs raccordés, non plus par l'intermédiaire du tourbillon que nous venons de considérer, mais bien par l'action pulsante de Bjerckness, laquelle, comme on le sait, détermine l'inversion. C'est ce qui se passe dans les milieux iodynamiques, par exemple dans les métaux.

En résumé, l'induction se montrera toujours dans un *champ électrostatique instantané* ou dans le *champ mobile* dont l'action est équivalente.

Nous pouvons donc interpréter le phénomène de *conduction* en introduisant l'hypothèse de l'un ou l'autre de ces champs.

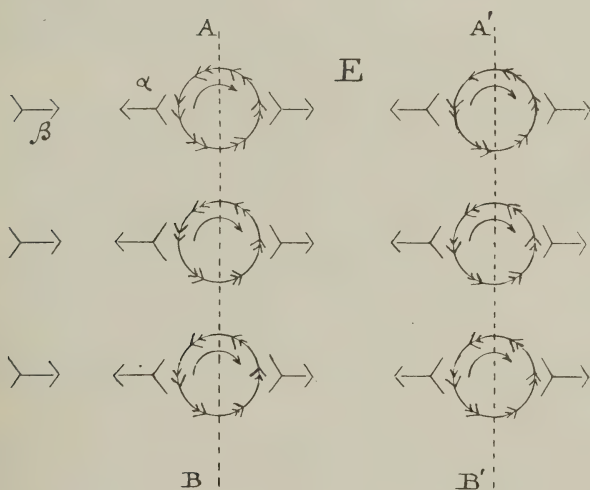


FIG. 4.

On peut concevoir un corps conducteur comme étant formé par une série de tranches AB, A'B' (fig. 4), sur

lesquelles sont réparties les fibres gyrostatiques qui représentent l'*atome tourbillon* constitué par l'enroulement de fibres ioniques.

La figure nous montre la section de ces tourbillons, comparables, en quelque sorte, à des tubes s'étendant au delà de la limite du milieu matériel dans le milieu éthéré, lequel peut être aspiré ou refoulé suivant les circonstances que nous indiquerons.

Remarquons encore d'une manière tout à fait générale : 1° que *la cause qui permet* la production du courant se trouve dans l'énergie de mouvement emmagasinée lors de la formation de la matière; 2° que *la cause qui détermine* le courant se trouve dans une production du déséquilibre de l'état d'équilibre dynamique normal. Déséquilibre qui provoque une assimilation ou une désassimilation de l'éther ambiant.

Cela étant, nous admettrons que des ions α en partie déboîtés, mais se maintenant en équilibre à la surface du tourbillon, grâce à l'action de vis qui tend alors à les rapprocher du centre, s'ils s'orientent positivement, se trouvent à la surface de l'atome. Un pareil système peut fournir l'image de l'atome constituant un conducteur.

Remarquons, du reste, pour ne pas compliquer les choses, que l'orientation initiale positive α est supposée très faible par rapport aux actions que nous allons considérer.

Supposons maintenant qu'une impulsion comprimée produite par des ions inducteurs β vienne à se manifester. Pendant le temps très petit que les ions α seront soumis à la compression, ceux-ci éprouveront la déformation positive, c'est-à-dire la faculté propulsive à l'état *potentiel*. Car cet effet est équilibré par l'action propulsive des ions induc-

teurs β . Mais lorsque l'ion α , par suite de la rotation de l'atome, aura dépassé le plan AB, il se trouvera en présence de l'espace E soumis à une pression éthérée plus faible, et sa faculté propulsive deviendra effective. Elle aura pour résultat d'agir sur la tranche atomique subséquente A'B', qui sera induite par le même mécanisme que la première, et ainsi de suite.

Un résultat identique sera évidemment atteint si au lieu de concevoir des ions fixés à la surface des atomes, nous admettons que ceux-ci s'en détachent de manière à réaliser la conception du champ mobile du rayon cathodique ou du rayon canal. Cette image correspond bien à celle que nous nous sommes faite de la substance *iodynamique* (fig. 5).

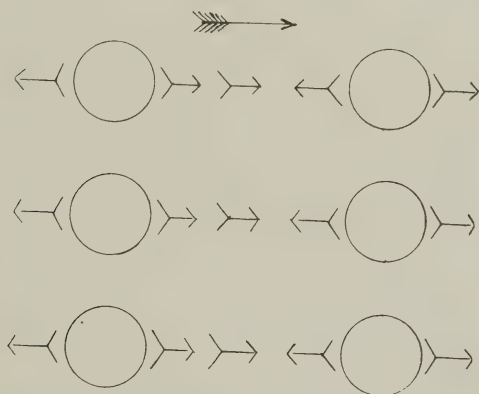


FIG. 5.

On doit considérer comme vraisemblable que ces deux actions développent simultanément le courant, la propagation de l'induction électrostatique.

Si les projections ioniques que nous venons de considérer se développent non seulement à l'intérieur d'un milieu conducteur, mais si elles se manifestent au dehors, nous réaliserons les phénomènes de la radio-activité.

Remarquons encore que si les ions sont orientés positivement, il se produira une aspiration de l'éther ambiant par le *tube atomique* et que l'inverse a lieu si l'orientation ionique est négative.

Les substances électro-positives sont donc caractérisées par une densité éthérée plus grande que les corps électro-négatifs.

Si l'on matérialise, pour ainsi dire, le tourbillon double d'*influence* par suite du rapprochement suffisant des conducteurs, lequel rapprochement détermine l'entraînement ionique, on réalise l'*étincelle d'influence*; si, au contraire, les deux conducteurs voisins sont soumis à l'induction, comme c'est le cas pour les charges de petite durée produites dans des conditions convenables par l'induction électromagnétique, nous obtiendrons l'*étincelle d'induction* ou oscillante.

Le raccordement correspondant à l'influence se réalisant dans le vide, peut se faire d'une manière équivalente, soit dans le vide, soit à travers les diélectriques dont les atomes ne sont pas ionisés (fig. 6) ou ne s'ionisent que très difficilement en produisant l'*électricité résiduelle*, par induction normale à la propagation de l'influence (fig. 7).

Quant à l'induction électrostatique, elle se propage dans le vide et dans les diélectriques, *qui transmettent directement des charges électriques*, à la condition de

réaliser *artificiellement* ce qui est réalisé *naturellement* dans les conducteurs, c'est-à-dire des impulsions éthérées *rapides*.

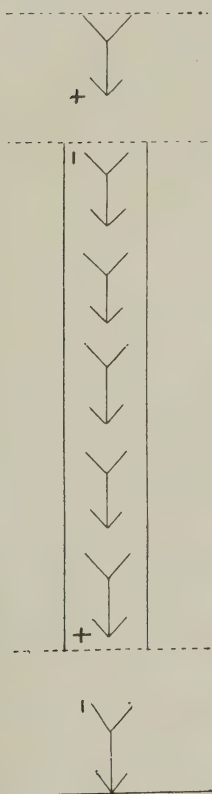


FIG. 6.

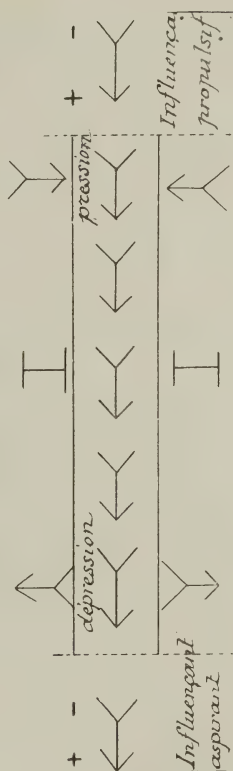


FIG. 7.

Lorsque des charges pulsantes traversent un diélectrique, on remarque fréquemment que l'influence persiste à l'intérieur du diélectrique, de telle manière que

la charge induite est de signe contraire. C'est ainsi que la charge inductrice A (fig. 8) induit d'abord le diélectrique en *a* positivement et la charge *b* obtenue par

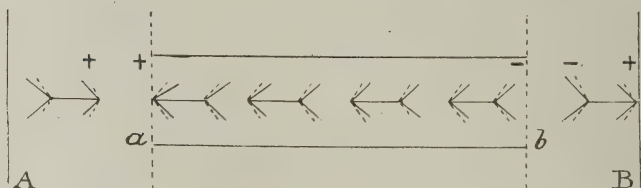


FIG. 8.

influence induit B négativement. Il est facile de faire l'expérience en soumettant pendant quelques instants une sphère métallique, disposée dans une cage diélectrique, à l'action de l'aigrette. Après l'opération, on trouve, en retirant la sphère, que celle-ci porte une charge de signe contraire à celui de l'inducteur.

Nous reviendrons plus tard sur ces particularités, mais une des plus belles expériences qui montre le passage de charges induites au travers des diélectriques est celle du Dr Gustave le Bon qui permet de voir le passage de l'aigrette oscillante au travers de ces corps.

Les diélectriques sont donc des corps capables de transmettre à la fois l'*induction* et l'*influence*.

Les métaux ne transmettent que l'*induction*, en pleine matière; l'*influence* ne se propage qu'à leur surface; sans quoi nous serions obligés d'admettre une valeur de la capacité différente de celle qui est fournie par l'observation.

L'électricité n'est jamais une manifestation localisée

exclusivement à la surface des corps. L'induction se propage toujours dans les conducteurs et l'influence dans les diélectriques, mais la masse tout entière est intimement liée à ce qui s'y passe.

Nous verrons pourquoi la capacité d'une sphère électrisée est sensiblement la même, qu'elle soit creuse ou qu'elle soit vide.

En appliquant le calcul rigoureux à cette hypothèse fausse que l'électricité est comparable à un fluide revêtant les conducteurs, dont les éléments se repoussent, on a nécessairement été conduit à un résultat faux, auquel on a continué de croire à travers les temps par suite d'une intéressante suggestion de l'esprit, que l'on pourrait comparer aux plus enracinées des temps passés, par exemple à celle qui a consisté à penser que les corps tombaient inégalement vite dans le vide, et à tant d'autres; et des observations insuffisantes ont accrédité ces erreurs.

Reprenons la figure 3 et, au lieu de considérer un conducteur limité par deux surfaces planes, considérons un conducteur limité par deux surfaces sphériques concentriques (fig. 9). Il est alors aisé de voir que si la surface extérieure du conducteur est douée d'une charge, par exemple positive, *il devra en être nécessairement de même de la surface intérieure.*

Les éléments propulsifs α détermineront dans l'espace A une pression éthérée constante et supérieure à celle du milieu ambiant. L'inverse aurait naturellement lieu si nous avions considéré la polarité négative. Cette pression éthérée, constante en tous les points de l'espace A, a été désignée sous le nom de *potentiel*. C'est la constance de la pression éthérée qui masque dans quelques cas

l'électricité, mais nous verrons combien il est aisé de montrer son existence.

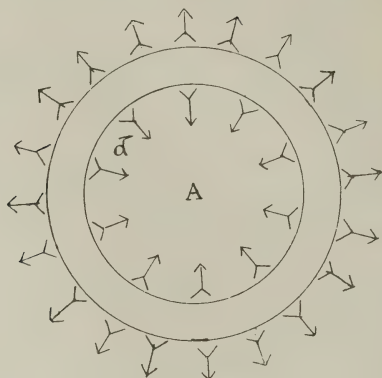


FIG. 9.

En réalité, que les corps se trouvent au potentiel qui correspond à la surface intérieure d'une sphère électrisée, ou qu'ils se trouvent en un point quelconque au potentiel de l'espace, le résultat sera toujours le même; on dit alors qu'ils *ne sont pas électrisés* ou qu'ils *ne possèdent pas de charges électriques*; d'après notre conception, ils *sont toujours électrisés, mais les actions électriques sont compensées*, en un mot ils possèdent cette énergie à l'état potentiel. Nous désignerons cette électricité sous le nom d'*électricité inapparente*.

Cette manière de concevoir les choses est identique, à certains points de vue, à ce qui était admis, mais elle est très différente à d'autres égards et il est aisé de montrer *par l'expérience* que la théorie des charges inapparentes est celle qui doit être adoptée.

Les choses se passent comme si la charge n'existait pas

lorsque le potentiel est adéquat à la charge, par cela que la faculté propulsive ou aspirante, déterminée par la déformation correspondant à la pression éthérée, est exactement contrebalancée par cette pression.

Les choses se passeront donc comme si les gyrostats étaient plans, avaient la forme correspondant au zéro absolu de potentiel.

Nous pouvons concevoir une variation de potentiel ou de pression éthérée dans le milieu dans lequel nous vivons sans qu'aucune marque *directement* tangible nous l'indique; il en serait de même d'une variation de pression atmosphérique si l'équilibre se faisait immédiatement de part et d'autre de nos organes. Jusqu'à présent, nous ne possédons pas l'équivalent du baromètre indiquant les variations de potentiel, car nous ne possédons pas de point de repère fixe. Cependant cette variation de pression de l'éther nous semble être indiquée par des manifestations encore bien vagues, mais qu'il y aurait lieu d'observer attentivement.

La raison pour laquelle Faraday n'a pu observer d'actions électriques à l'intérieur de la cage dont il se servait se trouve donc dans cette circonstance que ces actions sont *compensées*.

En réalité, la quantité d'électricité *inapparente* répartie sur une surface est indépendante de son rayon de courbure; la quantité d'électricité *apparente* seule varie. Celle-ci dépend de la différence de potentiel ou de pression éthérée entre la surface et le milieu ambiant.

Cette différence est plus grande pour les surfaces convexes que pour les surfaces planes, et plus grande pour ces dernières que pour les surfaces concaves, pour la même raison que la tension de vapeur d'une surface

devient de plus en plus grande quand on passe de la surface concave à la surface convexe.

Une surface convexe émet donc plus de lignes de force de même qu'elle émet plus de fibres atomiques, bien que le nombre de ces fibres soit toujours le même sur la surface. Pour une surface complètement fermée, l'évaporation devient nulle, et il en est de même pour l'émission des lignes de force.

On peut donc parfaitement transposer les particularités de la phase III ou *matière* dans la phase II ou *électrostatique*.

On peut dire que, toutes choses étant égales, la pression de l'éther à l'extérieur d'un conducteur, ou la pression latérale, qui fait que les lignes de force se repoussent, est proportionnelle au nombre d'ions orientés sur une surface donnée ou au nombre de lignes de force; de plus, ce nombre est proportionnel au potentiel électrique.

Dans le cas d'une surface courbe, le nombre de lignes de force émanant de l'unité de surface varie en raison inverse du rayon de courbure, la pression d'éther ou le potentiel électrique restant constant, ainsi que le nombre des ions.

Il n'existe pas, sauf dans le cas indéterminé du zéro absolu, de potentiel sans charge inapparente correspondante. Et puisque, de l'avis de tous les physiciens, notre zéro arbitraire de potentiel n'est pas nécessairement le zéro absolu, je demanderai aux partisans de la théorie des corpuscules ou des électrons quelle est la signification des mots « corpuscules négatifs », « corpuscules neutres » et « corpuscules positifs ».

La réponse est bien simple : il s'est établi une confu-

sion complète entre le zéro *arbitraire* et le zéro *absolu*. En effet, le corpuscule dont le potentiel est moins élevé que le zéro *arbitraire* possède une faible masse; celui dont le potentiel est plus élevé que le zéro arbitraire possède une grande masse. J'ignore les qualités du corpuscule *neutre*. Mais, quoi qu'il en soit, il se produit à partir de ce moment une transition que rien ne justifie.

D'après les considérations que nous venons de développer, un corps est négatif par rapport à un autre s'il est aspirant ou s'il est *moins propulsif*. Mais rien ne démontre l'hypothèse que notre zéro arbitraire de potentiel correspond précisément au point de transition de la faculté propulsive à la faculté aspirante.

On a pensé qu'un argument puissant en faveur de la répartition de l'électricité à la surface des conducteurs consistait à dire que la capacité ne variait pas sensiblement si l'on considère une sphère creuse ou une sphère pleine. Cet argument est sans fondement, car le travail dépensé pour électriser un conducteur ne représente autre chose que le travail employé à comprimer ou à déprimer l'éther qui se trouve renfermé dans ce conducteur, et ce travail peut être considéré comme ne variant que très peu dans ces circonstances, le volume occupé par les ions devant être regardé comme très faible par rapport au volume total.

Le professeur del Marmol a développé à ce sujet une thèse très remarquable.

Voici comment on peut montrer l'existence de l'électricité inapparente à l'intérieur d'une sphère creuse par exemple. Remarquons que si l'on introduit un conducteur à l'intérieur de cette sphère conductrice électrisée, la pression éthérée qui s'y trouve produite développera

sur celui-ci la charge électrique qui lui correspond et les choses se passeront de la même manière que ce conducteur soit mis en contact avec la surface intérieure ou non. Si ensuite on retire ce conducteur, il reprendra la charge qui correspond au potentiel normal et nous dirons alors qu'il n'est pas électrisé.

Nous pouvons donc conclure que chaque fois que nous utiliserons dans l'expérience un plan d'épreuve muni d'un manche non conducteur qui plonge à l'intérieur de la sphère, celui-ci ne portera jamais de charge apparente.

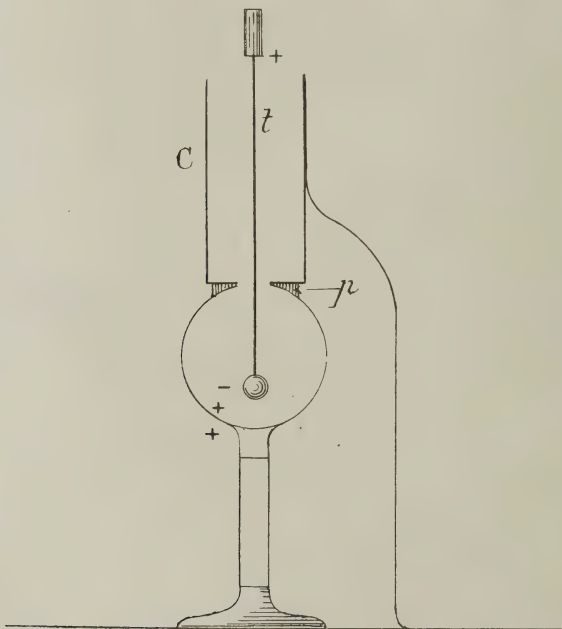


FIG. 10.

Reprenons maintenant notre sphère conductrice creuse (fig. 10) et prenons la précaution de munir l'ouverture

de celle-ci d'un cylindre de garde c , mis en communication avec la terre et isolé à l'aide d'une légère couche de paraffine p . Nous voyons que, dans ces conditions, nous pourrions dissimuler complètement la charge du bord, de telle manière que celle-ci se comportera comme si elle n'existait pas vis-à-vis des conducteurs voisins. Supposons la sphère chargée et utilisons maintenant un plan d'épreuve muni d'une tige conductrice t , dépassant le bord de la sphère, et voyons ce qui va se passer. D'après la théorie admise, la surface intérieure ne possède aucune charge. Lorsque nous introduisons le plan d'épreuve à la limite supérieure du cylindre, il ne subit aucune action électrique, et en pénétrant dans la sphère, il ne peut évidemment en subir davantage, puisqu'elle est dissimulée au bord et qu'elle n'existe pas à la surface lorsque l'on établira le contact. *Donc, nous devons conclure d'une manière rigoureuse qu'en retirant ce plan d'épreuve après le contact intérieur, il ne peut porter aucune charge.* Or l'expérience démontre que non seulement cette charge existe, mais qu'elle est sensiblement la même que celle que l'on obtient par un contact extérieur.

Il est facile de voir ce qui s'est passé : à l'inverse de ce qui se passait avec le plan d'épreuve muni d'un long manche isolant, l'action d'influence exercée par les charges de la surface intérieure se développe maintenant librement, et le plan d'épreuve se charge de la même manière, qu'il s'agisse d'une surface intérieure ou d'une surface extérieure.

Cette expérience est décisive, car il ne peut y avoir de charge influencée sans charge influençante; elle permet de rejeter d'une manière définitive la théorie des fluides et la théorie des corpuscules.

Car si l'on part de cette hypothèse, il est démontré

rigoureusement : 1° que ce fluide se maintient à la surface; 2° qu'il ne peut exercer aucune action d'influence sur le plan d'épreuve au travers du métal.

On pourra naturellement objecter à cette expérience que la tige t a subi l'action d'influence par cela que la partie qui se trouve à l'intérieur de la sphère se trouve à un *potentiel* différent de celui de la partie extérieure. Mais ce mot *potentiel* perd dans ces conditions toute signification physique. Il est impossible de concevoir un potentiel sans charge correspondante, sans sortir du monde physique pour entrer dans celui de l'abstraction. L'expérience que nous indiquons est du reste tout à fait analogue à celle qui consisterait à placer deux lames conductrices parallèlement l'une à l'autre et à les réunir par un fil conducteur. Si dans ces conditions on introduit le plan d'épreuve t par une ouverture ménagée dans la plaque supérieure, la plaque inférieure sera l'équivalent du fond de la sphère, et si les lames sont indéfiniment étendues, le résultat sera le même, que l'on établisse ou non une enceinte fermée avec un cylindre à la limite de ces plaques, de manière à constituer une enceinte fermée. Pourquoi alors admettre que dans le premier cas sa face intérieure est chargée et dans le second cas qu'elle ne l'est pas? Il est du reste évident que le résultat est le même, que l'on considère un cylindre de grande hauteur ouvert à ses deux extrémités ou un cylindre de grande largeur ouvert latéralement.

Remarquons que les lignes de force à l'intérieur d'une surface fermée sont parallèles à cette surface.

On peut encore indiquer comme application la coupe de conducteurs électrisés par influence et par induction (fig. 11).

On voit que dans ces conditions le conducteur tout

entier a pris par induction au premier instant une charge de même nom que l'inducteur, mais l'orientation ionique de la surface n'a pas tardé à subir le phénomène

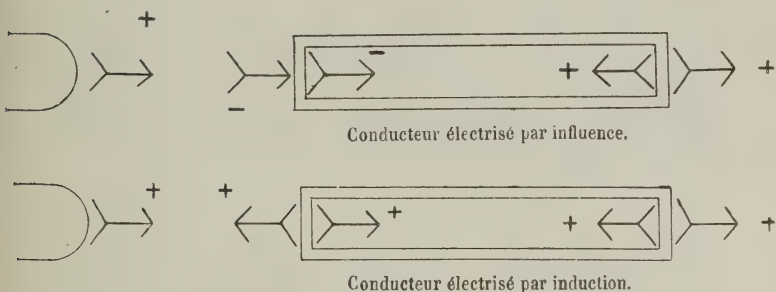


FIG. 44.

de l'influence, alors que la surface interne ne pouvant y prendre part, la première action se conserve sur toute son étendue. L'orientation reste de même nom que la charge inductrice.

Le courant est caractérisé par le transport d'une masse d'éther comprimée, le sens de son mouvement étant celui du courant, ou par le transport d'une masse d'éther déprimée, le courant étant alors dirigé en sens inverse du mouvement de transport.

Si nous concevons, dès lors, un corps conducteur électrisé, dont l'intérieur renferme de l'éther comprimé ou déprimé, nous pourrions, en le déplaçant artificiellement, obtenir l'équivalent du courant.

La quantité d'électricité ou d'*action de compression* (ou de dépression dans le cas de l'électricité négative) sera proportionnelle, toutes choses étant égales, à la masse électrique, c'est-à-dire au nombre d'ions orientés qui

déterminent cette compression, ou (ce qui revient au même) proportionnelle à la tension de ces ions.

$$(Q = CV).$$

De même pour le courant, l'intensité est proportionnelle à l'action de compression qui s'exerce sur l'éther pour déterminer la demi-onde d'éther comprimé, laquelle pression est proportionnelle, toutes choses étant égales, au débit d'éther *comprimé* ou à l'intensité.

$$I = \frac{E}{R}.$$

Il importe du reste peu que le débit d'éther soit réel, ainsi que cela se passe dans le courant aimant, continu ou qu'il se traduise par le passage d'une onde de compression.

Nous pouvons exprimer notre pensée d'une façon imagée de la manière suivante : Concevons un cylindre c d'épaisseur négligeable dans lequel se trouve de l'eau soumise à une pression p (fig. 12).

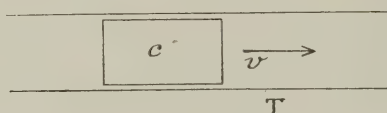


FIG. 12.

Il est évident que le résultat sera le même si nous déplaçons ce cylindre dans le tube T avec une vitesse v

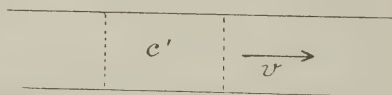


FIG. 13.

ou si nous concevons une demi-onde comprimée c , se déplaçant avec la même vitesse (fig. 13).

Telle est l'interprétation de l'expérience de Rowland.

On sait quelle difficulté M. Cremieu rencontra dans la vérification du phénomène de la convexion électrique, par cela qu'au lieu d'utiliser dans ses expériences un conducteur isolé, il avait employé un système diélectrique. Or il est facile de concevoir jusqu'à quel point les effets produits peuvent être différents si l'on utilise, par exemple, une sphère diélectrique chargée.

A moins que la charge n'ait pu pénétrer jusqu'au centre de la sphère, cette sphère chargée ne pourra transporter qu'une *quantité d'éther comprimé* localisée dans les éléments superficiels α (fig. 14) et non répartie

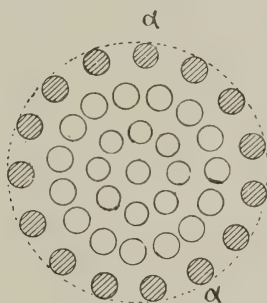


FIG. 14.

dans toute l'étendue du volume de la sphère, ainsi que cela a lieu pour une sphère conductrice. Cette quantité étant très petite, le phénomène pourra être à peu près complètement voilé.

Considérons encore deux conducteurs A et B (fig. 15) soumis à l'influence, mais supposons que les ions α et β soient le siège de vibrations extrêmement rapides et *concordantes*; ces vibrations, ainsi que cela résulte des

expériences de Bjerckness, auront pour effet de déterminer des répulsions intenses, qui pourront équilibrer et surpasser l'action d'influence.

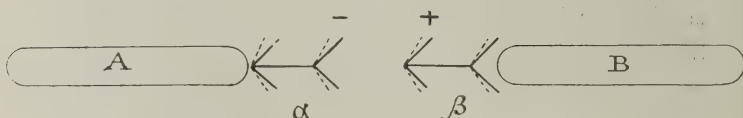


FIG. 15.

Ces ions tendront donc à prendre l'orientation inverse (fig. 16), qui comporte des vibrations *discordantes* ou *attractives*, car du moment où la déformation positive, c'est-à-dire l'action propulsive de l'induction, s'accroît, la déformation positive, en sens inverse, de l'induit s'accroît également.



FIG. 16.

Donc, dans ces conditions, deux électricités de même nom s'attirent, la condition d'équilibre ionique dans le cas d'un champ pulsant correspond à l'orientation inverse de l'influence. Nous réalisons maintenant un champ raccordé par pulsation.

Il importe de rendre ici hommage à Bjerckness, qui avait vu avec raison dans ses expériences hydrodynamiques l'équivalent de phénomènes électriques; mais il ne pouvait à ce moment se rendre compte comment l'inversion interviendrait ici, si utilement.

Si maintenant nous posons la question relative à

l'action réciproque des électricités, nous ne pourrons plus dire d'une manière générale que les électricités de même nom se repoussent et que les électricités de noms contraires s'attirent. *Cela dépend des cas.* S'il y a induction soit par une demi, soit par plusieurs pulsations, *les électricités de même nom s'attirent.*

Des expériences sur lesquelles nous reviendrons confirment, du reste, pleinement cette théorie.

Induction électro statique transversale. — On admet dans la théorie moderne que si l'on communique une charge positive, par exemple, à une extrémité d'un fil métallique dont l'autre extrémité est à la terre, des corpuscules positifs s'élancent à la surface de ce conducteur et le parcourent avec la vitesse de la lumière. *Pourquoi avec la vitesse de la lumière?* Il n'y a pour cela aucune trace de raison, à moins d'en revenir à la théorie de l'émission de Newton; dans cette hypothèse, le phénomène serait identique ou analogue.

La vitesse de la lumière caractérise la propagation d'une impulsion communiquée en un point de l'éther supposé libre *et jamais autre chose.* Si donc l'électricité se propage *à la surface* d'un conducteur avec cette vitesse, ce n'est pas l'électricité elle-même qui se déplace, mais l'impulsion communiquée à l'éther qui détermine les *apparences électriques*, impulsion que nous pouvons supposer transversale ou longitudinale.

L'induction transversale qui correspond à la propagation à la surface d'un conducteur peut se représenter comme suit : Considérons un fil métallique A (fig. 17) recevant, par exemple, une charge négative α de l'inducteur α' ; les ions prendront la forme indiquée en

pointillé. Cette déformation produira la demi-oscillation déprimée O, qui, se propageant avec la vitesse de la lumière, déterminera la même orientation ionique négative sur toute la longueur du conducteur.

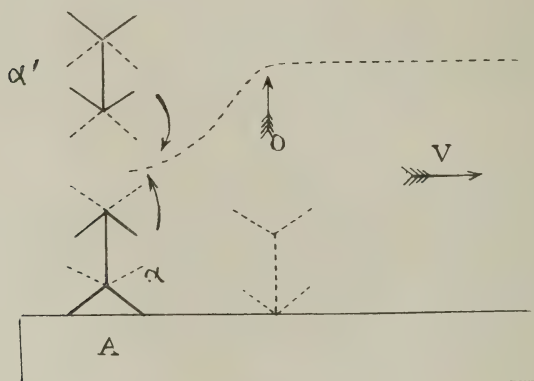


FIG. 17

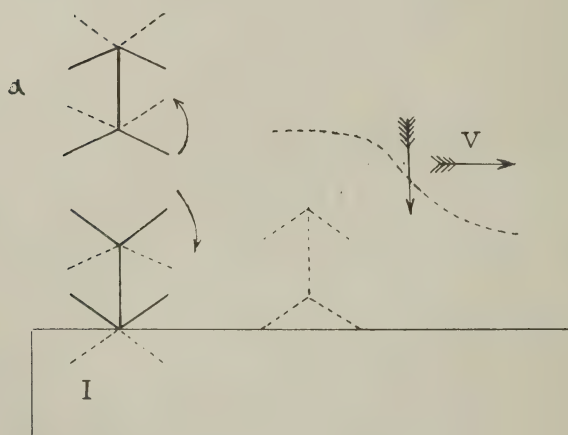


FIG. 18.

L'inverse aura évidemment lieu si l'orientation est positive (fig. 18). La demi-onde longitudinale se propagera d'une manière analogue au sein ou à la surface d'un conducteur.

Une demi-onde comprimée α , déterminée par l'impulsion positive α (fig. 19) se propageant à la surface ou en pleine matière dans le conducteur B, neutralisera ou renversera le signe de l'ion γ qui se trouvera par exemple à la surface du plateau d'un condensateur. Mais on conçoit ici que la vitesse de propagation puisse se faire plus lentement en pleine matière qu'à la surface.

Nous voyons que l'induction électro statique transversale qui détermine l'électrisation d'un conducteur est en réalité identique à l'induction électro magnétique.

Lorsque l'on dit que l'électricité se *répand* à la surface d'un conducteur, on emploie une expression vicieuse; l'électricité ne se répand pas ainsi que le ferait un fluide, *elle s'induit à la surface et en pleine matière.*

L'image du courant dans un conducteur, en supposant l'un des pôles positif et l'autre négatif, sera représenté d'une manière complète (fig. 20).

Nous voyons d'abord l'onde positive ou comprimée se communiquer de tranche atomique à tranche atomique, pour s'affaiblir progressivement, par cela que des ondes négatives ou déprimées se transmettent en sens contraire, pour aboutir au zéro conventionnel moyen. En un mot, les choses se passent comme si un fluide était aspiré à l'une des extrémités d'un tube et propulsé avec la même intensité à l'autre extrémité, la pression normale apparaissant au milieu de ce tube.

Les ions α , supposés émaner de l'atome iodynamique, sont également supposés collaborer à l'induction.



FIG. 49.

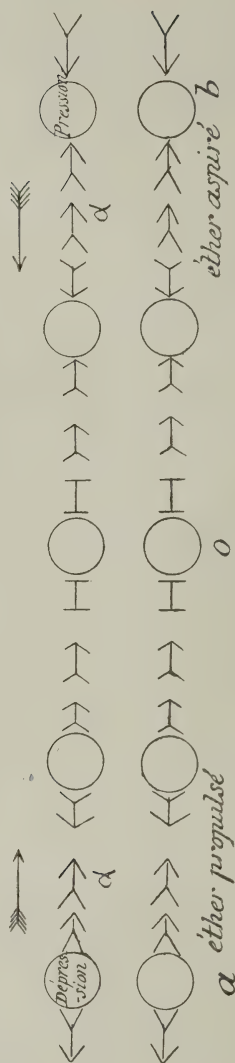


FIG. 20.

Dans les conducteurs liquides, dans les électrolytes, l'existence des atomes positifs en a et des atomes négatifs en b peut se reconnaître par la coloration du tournesol.

Nous voyons maintenant ce que représentent les *deux* ions dont les physiciens ont reconnu l'existence. L'un est l'ion proprement dit et bipolé α , qui constitue, par exemple, les rayons cathodiques, de masse très petite. L'autre n'est en réalité que l'atome iodynamique a ; il présente toutes les apparences de la *monopolarité*, qui a donné lieu à la croyance à l'entité électrique; sa masse, est de plus, incomparablement plus grande. Il intervient probablement d'une manière analogue dans l'aigrette, où l'on constate de faibles vitesses ioniques, et dans les métaux, pour établir la conductibilité.

Ainsi qu'il résulte de ce que nous venons de dire, les apparences positives peuvent aisément se substituer aux apparences négatives et réciproquement. Nous avons vu le renversement ionique se produire par suite de l'action pulsante, et c'est là sans doute la cause de la polarité positive que prennent dans certains cas les rayons cathodiques.

M. Pellat (*) vient de faire des observations du plus haut intérêt, si l'on se place à ce point de vue. Il a constaté que les rayons canaux, sous l'action du champ magnétique, subissent d'abord la déviation normale; si le champ se renforce, ils se diffusent dans toute la section du tube, et enfin, pour 2,100 Gauss, ils sont déviés en sens inverse, c'est-à-dire dans le sens correspondant au rayon cathodique.

Si certaines particularités de cette expérience peuvent

(*) *Comptes rendus de l'Académie de Paris*, 41 décembre 1905.

s'interpréter par l'ancienne théorie, cette interprétation sera, dans tous les cas, bien laborieuse, M. Pellat considère, du reste, comme mystérieux le phénomène de diffusion qu'il a constaté.

Ces faits découlent immédiatement de la théorie ionique. Remarquons d'abord que si l'on considère la chaîne cathodique a b (fig. 21), se déplaçant suivant le



FIG. 21.

sens de la flèche, les ions sont orientés suivant la direction qui correspond au minimum de résistance, car le mouvement de vis ajoute son effet à la force de projec-

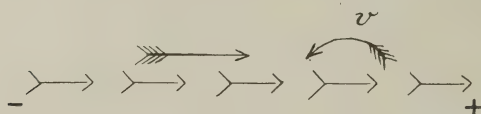


FIG. 22.

tion, et l'équilibre sera stable. Au contraire, dans le cas de l'orientation inverse des rayons canaux, ce mouvement détermine une action retardatrice; il y a donc tendance au renversement.

Si donc chaque élément de courant, c'est-à-dire chaque ion, tend à se mettre en croix, sous l'action du champ, avec sa direction primitive, il y aura *déboîtement* de la chaîne ionique, et les ions seront dispersés en tous sens, d'où le phénomène de diffusion. Mais si l'intensité du champ s'accroît davantage encore, sa vitesse de rotation v

sera suffisante pour que l'ion n'ait pas le temps de s'échapper, et la condition d'équilibre stable $a b$ (fig. 21) sera réalisée, le retournement sera complet.

L'ensemble des considérations que nous avons développées suggère des considérations intéressantes sur la constitution de l'univers. Lorsqu'un tourbillon se produit dans un milieu sans frottement et sensiblement incompressible, il se développe dans la partie axiale une dépression.

Nous pouvons, dès lors, concevoir que si l'éther est assimilable à ce milieu, il transmettra les manifestations de l'énergie sous la forme gyrostatique ou pulsante, de manière à réaliser les manifestations magnétiques électriques ou lumineuses. Nous admettrons seulement que lors de ces diverses manifestations de la propagation de l'énergie à distance, ces actions sont insuffisantes pour déterminer la rupture de l'éther. Mais admettons qu'en un point de l'espace se manifeste un mouvement gyrostatique suffisamment violent pour déterminer cette rupture; nous obtiendrons alors une fibre ionique complètement vide, qui fournira l'image de la fibre qui constitue l'ion, ou la matière proprement dite. Il résulterait de ceci que ce que nous percevons représente le négatif de ce qui existe en réalité. Ce que l'on doit s'habituer à considérer comme non existant, ce n'est pas l'éther, mais bien la matière, qui n'est qu'une apparence résultant de l'assimilation de l'énergie gyrostatique par cette substance éther.

Il semble du reste difficile d'échapper à cette conclusion si l'on tient compte de la vitesse de propagation des rayons lumineux.

Sur diverses chlorydrines à fonction alcool tertiaire et leurs dérivés; par Louis Henry, membre de l'Académie.

Diverses raisons ont amené l'auteur à ajourner la publication de cette communication.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Lameree (Aug.). Revision des Prionides. Étude de zoologie systématique et de géographie animale, 1^{re} partie. Bruxelles, 1902-1905, in-8° (367 p.).

Mourlon (Michel). Le Bruxellien des environs de Bruxelles. Liège, 1906, extr. in-8° (52 p.).

Pelseneer (Paul). Biscayan Plankton. Part. VII : Mollusca (excluding Cephalopoda). Londres, 1906; extr. in-4° (22 p. et 3 pl.).

De Pauw (L.) et Willemssen (G.). Note sur les Cétacés échoués dans l'Escaut en 1577. Saint-Nicolas, 1905; extr. in-8° (11 p.).

— Notes sur la solidification et le montage des grands mammifères : Méthode du montage mobile du Mammoth du Musée de Belgique. Saint-Nicolas, 1905; extr. in-8° (13 p., 5 pl.).

Mathieu (Émile). La tuffoïde kératophyrique de Grand-Manil. Bruxelles, 1906, extr. in-8° (26 p., 1 pl.).

Delporte (E). Installation des pendules à l'Observatoire royal de Belgique, à Uccle. Bruxelles, 1905; in-18 (68 p., tableaux).

Pâque (E.). De ijsbergflora van het plein der « Barak-Michel » (het toppunt van de Ardennen). Gand, 1905; extr. in-8° (12 p.).

— Aanmerkingen op twee plantsoorten ontdekt in de omstreken van Namen. Gand, 1905; extr. in-8° (12 p.).

Ministère de l'Industrie et du Travail. Exposition universelle de 1905, à Liège : Suède ; catalogue spécial (Ekstrand). Stockholm, 1905 ; in-18. Exposé de l'industrie minière et métallurgique de la Suède (C.-G. Dahlerus). Stockholm, 1905 ; in-4°.

Commission de la Belgica. Rapports scientifiques. Botanique : Les Phanérogames des Terres magellaniques ; par E. De Wildeman. Anvers, 1905 ; in-4°.

Observatoire royal. Annales, nouvelle série, Physique du globe, tome III, 1^{er} fascicule. 1905 ; in-4°.

Etat Indépendant du Congo. Annales du Musée du Congo, vol. I, 3^e fasc. ; par E. De Wildeman. In-4°.

ALLEMAGNE ET AUTRICHE-HONGRIE.

Haeckel (Ernst). Prinzipien der generellen Morphologie der Organismen. Wörtlicher Abdruck eines Teiles der in 1866 erschienenen generellen Morphologie (Allgemeine Grundzüge der organischen Formen-Wissenschaft durch die von Charles Darwin reformierte descendenz-Theorie). Berlin, 1906 ; in-8° (xvi-477 p.).

Polis (P.). Die Wolkenbruchartigen Regenfälle im Maas-, Rhein- und Wesergebiete, am 27. Juni 1904. Carlsruhe, 1906 ; extr. in-4° (8 p., 1 carte).

Müllermeister (O.). Das Klima von Aachen, von Dr P. Polis. Sonnenschein und Bewölkung. Carlsruhe, 1906 ; extr. in-4° (12 p.).

Vienne. *Zoologisch-botanische Gesellschaft.* Verhandlungen, Band LV, 1905.

Berlin. *Königl. technische Hochschule.* Wissenschaftliches Arbeiten auf Schiffbautechnischen Gebieten. Rede, am 26. Januar 1906. In-4°.

Budapest. *Königl. Reichsanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus.* Jahrbücher, 1902. IV, Theil, 1903 ; 1. und 3. Theil, Bericht, 1904.

Calogeras. As minas do Brasil, e sua legislação, II. Rio-de-Janeiro, 1905; in-8°.

CAMBRIDGE. *Harvard University*. Harvard oriental series, volume IX, 1905.

RIO-DE-JANEIRO. *Bibliotheca nacional*. Annals, vol. XXVI, 1904.

WASHINGTON. *Surgeon General's Office*. Index-catalogue of the library, second series, vol. X, 1905.

FRANCE.

Gouvea (Hilario de). A Conferencia internacional de Copenhague sobre a tuberculose, de maio 1904. Paris, 1904; in-4° (80 p.).

Observatoire du Mont-Blanc. Annales, tome VI (J. Vallot). 1905.

Bulletin scientifique de la France et de la Belgique (Alfred Giard), 1905.

BORDEAUX. *Académie des sciences, belles-lettres et arts*. Actes, 1903.

— *Observatoire*. Catalogue photographique du Ciel, tome I^{er}, 1905; in-4°.

CAEN. *Académie*. Mémoires, 1905.

— *Société linnéenne*. Bulletin, 8^e volume, 1905.

DUNKERQUE. *Société des sciences, lettres et arts*. Mémoires, 1905.

PARIS. *Société zoologique*. Mémoires, tome XVII. 1904.

— *Observatoire*. Annales. Mémoires, tome XXIV, 1904; in-8°.

— *Ministère de l'Instruction publique*. Carte photographique du Ciel. Zone — 1, feuilles 24, 25, 64, 96, 107, 124, 125, 170; zone + 1, feuilles 23, 47, 62, 64, 65, 79, 95, 123, 136, 170; zone + 3, feuilles 76, 77, 79, 123; zone + 5,

feuille 162; zone + 7, feuille 28; zone + 18, feuilles 3, 35; zone + 20, feuilles 4, 65, 116; zone + 22, feuilles 64, 85, 131, 132, 134; zone + 24, feuilles 35, 47.

ITALIE.

BOLOGNE. *R. Accademia delle scienze*. Memorie, serie 5, tomo X; serie VI, tomo I, 1902-1904. In-4°.

— Rendiconti, vol. VII e VIII, 1902-1904.

ROME. *Società delle scienze*. Memorie, tomo XIII, 1905. In-4°.

NAPLES. *R. Istituto d'incoraggiamento*. Atti, vol. LVI, 1904. In-4°.

BATAVIA. *Royal Observatory*. Observations, vol. XXVI, 1903. In-4°.

— Regenwaarnemingen, 1904.

— *Kon. Natuurkundige Vereeniging*. Tijdschrift, vol. LXIV, 1905.

PAYS DIVERS.

Dufour (Henri) et Gautier (Raoul). Les ombres volantes. Observations, Genève, 1906; extr. in-8° (6 p.).

Gautier (Raoul). L'éclipse totale de soleil du 30 août 1905. Observations de la mission astronomique suisse à Santa Ponza (Ile de Majorque). Genève, 1905; in-8° (25 p., 3 pl.).

— Résumé météorologique de l'année 1904, pour Genève et le Grand Saint-Bernard, 1906.

HELSINGFORS. *Société des sciences*. Acta, XXI, XXV à XXXI, 1896-1903. Ofversigt, XXXVIII, XLIV, XLV, 1895-1903. Bidrag, 61, 62.

HELSINGFORS. *Societas pro fauna et flora*. Acta, 16, 18, 19, 21-23, 25, 1897-1904. Meddelanden, Häftet 24-26, 28, 29.

SAN FERNANDO. *Instituto y Observatorio de Marina*. Anales, 1904. In-4°.

SAINT-PÉTERSBOURG. *Kaiserl. Akademie der Wissenschaften*. Beiträge zur Kenntniss des russischen Reiches und der angränzenden Länder Asiens (von Baer, von Helmersen, von Schrenck, Maximowicz, F. Schmidt). Band V, VI, VIII-XVI, XX-XXIV, 1841-1864; zweite Folge, Band I-IX, 1879-1886; dritte Folge, Band I-VIII, 1886-1900; vierte Folge, Band I und II, 1893-1896. (36 vol. in-8° et 2 atlas in-4°, 1861 et 1882.)

BERNE. *Naturforschende Gesellschaft*. Mitteilungen, 1904.

GENÈVE. *Institut national*. Bulletin, t. XXXVI, 1905.

NEUCHÂTEL. *Société des sciences naturelles*. Bulletin, t. XXIX, 1900-1901.

Schweizerische Naturforschende Gesellschaft. Verhandlungen von 1904, in Winterthur.

BUCAREST. *Académie roumaine*. Annales, 2^e série, t. XXVII, 1904-1905 : Histoire, sciences, littérature, administration 4 vol. in-4°.

— Bibliografia Româneasca veche, 1508-1830, t. II, 1. in-4°

— Istoria Romana de Titus Livius, t. III. In-8°.

— L'activité de l'Académie roumaine de 1884 à 1905. Trois rapports de M. Démètre A. Sturdza, 1905; in-8° (73 p.).



BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1906. — N° 4

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 7 avril 1906.

M. J.-B.-V. MASIUS, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier EDM. MARCHAL, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. C. Le Paige, *vice-directeur* ; Éd. Van Beneden, C. Malaise, F. Plateau, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, J. Deruyts, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, C. Vanlair, Julien Fraipont, A. Jorissen, Pol. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, *membres* ; Th. Durand et A. Demoulin, *correspondants*.

M. Ch. Lagrange, membre de la Classe, écrit de Paris pour excuser son absence.

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique demande un rapport sur la fondation du prix Errera, pour lequel M^{me} veuve Léo Errera, en exécution des désirs de son mari, a remis à l'Académie la somme de 25,000 francs.

Ce règlement est approuvé et sera envoyé à M. le Ministre.

— M. Ch. Lagrange demande le dépôt de deux billets cachetés datés respectivement du 13 et du 16 mars.
— Accepté.

— Hommage d'ouvrages :

1^o a) *De la valeur de l'épispore pour la détermination et le groupement des espèces du genre Lycoperdon*; b) *Pisolithus arenarius Alb. et Schwein* (*Polysaccum pisocarpium Fries.*), *Gastéromycète nouveau pour la flore belge*; deux brochures par Charles Van Bambeke;

2^o *Paedologisch Jaarboek*, 6^e jaargang, 1^e aflevering; par M. C. Schuyten (présenté par M. Charles Van Bambeke, avec une note qui figure ci-après);

3^o *Notes sur la classification des Diptères*; par Aug. La-meere;

4^o *La fermentherapie ou traitement des maladies par les ferments et la physiologie moderne*; par Marcel Monier;

5^o *Recherches sur les hémolysines chimiques*; par A.-J.-J. Vandavelde;

6° *Les bases physiologiques de la chirurgie pleuro-pulmonaire* ; par Léopold Mayer ;

7° *A treatise on zoology*, edited by Ray Lankester, part V : *Molusca* ; by Paul Pelseneer.

— Remerciements.

— Les travaux manuscrits suivants sont renvoyés à l'examen :

1° *Sur la fonction gamma double* (revision); par M. J. Beaupain, ingénieur en chef au corps des mines. — Commissaires : MM. de la Vallée Poussin, Mansion et Deruyts ;

2° *Phénomènes d'élasticité dans les liquides en rotation* (3 photographies); par Eug. Lagrange, professeur à l'École militaire. — Commissaires : MM. Van der Mensbrugghe et De Heen ;

3° *Le sac embryonnaire de Phaseolus vulgaris* (2 planches); par C. De Bruyne, professeur à l'Université de Gand. — Commissaires : MM. Gravis et Massart.

NOTE BIBLIOGRAPHIQUE.

D^r C. SCHUYTEN, *Paedologisch Jaarboek*, zesde jaargang, 1^e aflevering.

J'ai l'honneur d'offrir à la Classe, de la part de M. le D^r Schuyten, chef du Service pédologique communal des écoles et du Laboratoire de pédologie d'Anvers, le premier fascicule de la sixième année de son *Paedologisch Jaarboek*.

Tout ce fascicule est consacré à des recherches sur la

variabilité esthésiométrique des enfants à travers l'année scolaire.

Dans l'introduction de son travail, l'auteur, après des considérations bibliographiques allant jusque fin juin 1905, s'occupe des expériences critiques préliminaires : Quelle est la meilleure méthode à suivre? L'esthésiomètre peut-il mesurer la fatigue, qu'elle soit de nature intellectuelle ou de nature physique?

Les expériences faites en classe dans le cours de l'année scolaire font l'objet de la seconde partie du mémoire. Elles ont porté : a) sur la courbe de la variabilité annuelle; b) sur la courbe hebdomadaire; c) sur la courbe journalière; d) sur l'influence du développement intellectuel; e) sur celle du sexe; f) sur l'esthésiométrie gauche (L) et droite (R); g) sur la valeur de 1 millimètre de variabilité esthésiométrique pour l'endroit de la joue expérimenté.

Voici les principales conclusions que le Dr Schuyten croit pouvoir tirer de ses recherches :

1. La courbe esthésiométrique des sommes mensuelles moyennes à travers l'année scolaire monte d'octobre à juillet, avec des phénomènes de baisse aux époques des vacances (Nouvel An, Pâques). Les garçons et les filles, les intelligents comme les inintelligents, se conduisent de la même façon.

2. La sensibilité cutanée semble augmenter du lundi au mercredi, diminuer ensuite jusqu'au samedi, malgré le demi-jour de congé du jeudi. Le dimanche n'a pas une action calmante bien grande. Tous les jours de la semaine se ressemblent en général très bien.

3. La fin de l'avant-midi est plus fatigante que le commencement, malgré la pause (15') de 10 heures. La

première heure de l'après-dîner correspond à peu près à la fin du matin.

4. Les élèves inintelligents donnent toujours des chiffres plus élevés que les intelligents; on dirait donc que ceux-ci se fatiguent moins.

5. Les filles semblent constamment plus sensibles que les garçons.

6. Les écoliers travaillent principalement avec le cerveau gauche. Il est probable que la normalité (initiale) est R (droite) = L (gauche) et que le développement normal — toujours représenté, dans tous les processus des êtres vivants, par l'asymétrie — doit être atteint par la prépondérance du cerveau droit.

7. La fatigue est indiquée par une petite augmentation du seuil. Même chez l'adulte, l'exténuation intellectuelle complète dépasse rarement 5 millimètres.

Comparant sa courbe esthésiométrique annuelle aux courbes de la variabilité de l'attention volontaire et de la force musculaire établies antérieurement par lui, l'auteur constate qu'elles ne sont pas parallèles.

Il arrive finalement à cette conclusion qu'il doit se ranger du côté des hygiénistes qui condamnent formellement notre système scolaire actuel, et recommandent avec instance l'air libre, la lumière à profusion, le mouvement, facteurs indispensables dont notre pauvre jeunesse, en tension intellectuelle constante, est sevrée aux plus belles heures de la journée. Le Dr Schuyten est d'avis que nous devons prendre intensivement la protection des *normaux*, notre race de demain.

CH. VAN BAMBEKE.

RAPPORTS.

Sur l'avis de MM. Vander Mensbrugghe et Spring, la Classe décide la restitution à M. Eugène Calsavara de son manuscrit intitulé : *Contribution à l'étude des solutions gazeuses*.

Sur les écarts entre la courbe calculée et la courbe observée à l'ergographe; par M^{lle} Ioteyko.

Rapport de M. Léon Fredericq, premier commissaire.

« La note que nous soumet M^{lle} Ioteyko est un complément de son mémoire sur *Les lois de l'ergographie*, inséré dans notre *Bulletin* de 1904, pages 557-726. L'auteur y reprend la thèse développée dans ce travail et la défend contre les critiques qui lui ont été adressées de différents côtés.

Déjà dans mon rapport de 1904, j'avais fait certaines réserves générales, mais je n'avais pas cru devoir les formuler *in extenso*. Je saisis l'occasion d'y revenir aujourd'hui, la note de M^{lle} Ioteyko étant en partie consacrée à la réfutation de mes objections.

Un premier reproche que j'ai fait à l'auteur, c'est que la formule qu'elle a choisie pour représenter empiriquement les courbes de fatigue :

$$n = H - at^5 + bt^2 - ct \quad (*)$$

(*) Dans laquelle n représente la hauteur de chaque ordonnée enregistrée à l'ergographe, de deux secondes en deux secondes; H , l'ordonnée initiale, maximale; t , le temps écoulé depuis le début

suppose que la courbe de fatigue coupe l'axe des x , alors qu'en réalité les courbes de fatigue peuvent s'abaisser à la fin insensiblement vers l'axe des x , avec lequel elles finissent par se confondre. M^{lle} Ioteyko arrête arbitrairement ses courbes, avant que le muscle soit entièrement épuisé (voir, planche I de son mémoire, les courbes de MM. Williams, Knops et Schouteden).

Quant à la signification que l'auteur attribue aux facteurs a , b , c de sa formule, elle me paraît des plus problématiques. Ainsi le paramètre positif b , qui tendrait à élever la courbe ergographique suivant le carré du temps $(+bt^2)$, s'il agissait seul, est « *attribué à l'action des centres nerveux, dont l'action grandit au cours du travail ergographique pour lutter avec la paralysie envahissant le muscle* » (p. 589).

Admettre que l'action *utile* du système nerveux s'exerçant par le nerf moteur sur le muscle, croît suivant le *carré* du temps, à mesure que se prolonge une expérience de fatigue, me paraît une supposition gratuite. Elle est en contradiction avec la notion en vertu de laquelle la fatigue manifestée par le muscle, au cours d'une expérience ergographique, serait *en partie* d'origine centrale (épuisement des centres nerveux moteurs).

Une dernière objection concerne la façon dont l'auteur

de l'expérience; a , b , c , des facteurs ou *paramètres*, qui varient suivant les sujets et les conditions de chaque série d'expériences.

Je me permets de faire remarquer que la formule de M^{lle} Ioteyko se borne à traduire en langage algébrique l'assimilation conventionnelle et discutable des courbes de fatigue avec une parabole du troisième degré. Cette opération n'est pas à proprement parler une *analyse mathématique des courbes de fatigue*.

remplace les courbes observées par des courbes dites *de sentiment*. J'admets parfaitement que l'on *rabote* une courbe pour en supprimer les irrégularités accidentelles. Mais cette manipulation ne doit pas aller jusqu'à transformer des portions *convexes* de courbes en portions *concaves* et *vice versa* — comme l'auteur l'a fait pour les courbes de M^{lle} Dalebroux, notamment pour les figures 10 et 12 (planche IV du mémoire de 1904).

Un argument, assez peu probant, que l'auteur invoque pour justifier cette façon de procéder, c'est que dans les courbes ainsi modifiées, les écarts introduits *en plus* dans une partie de la courbe sont compensés par des écarts *en moins* tout aussi grands, qui affectent une autre partie de la courbe, ce qui rend l'écart moyen nul ou très faible.

En somme, je considère comme intéressante l'idée de M^{lle} Ioteyko de représenter les courbes de fatigue par une formule empirique relativement simple, mais je ne crois pas que la mise en pratique de cette idée ait jusqu'à présent jeté un jour nouveau sur la signification physiologique du phénomène de la fatigue musculaire.

J'ai l'honneur de proposer l'impression de la note de M^{lle} Ioteyko au *Bulletin* de la séance. »

—

Rapport de M. Vanlair, second commissaire.

« Je partage en tout point l'avis de mon savant collègue M. Léon Fredericq. L'idée — développée déjà dans un mémoire accueilli par l'Académie — de traduire sous une forme mathématique les courbes de fatigue est assurément ingénieuse. Mais l'auteur présente sa formule

comme l'expression d'une *loi générale* : je crois qu'il convient de la considérer plutôt comme un *schéma*, c'est-à-dire comme une représentation simpliste et partant inexacte d'un phénomène physiologique compliqué.

Bien que les arguments invoqués par l'auteur ne me paraissent point concluants, je propose néanmoins, conformément à l'opinion émise par le premier commissaire, l'insertion de la note de M^{lle} Ioteyko dans le *Bulletin* de la séance. »

La Classe adopte les conclusions des rapports de ses commissaires.

Distances remarquables dans le triangle; par L. Godeaux.

Rapport de M. Neuberg.

« L'auteur n'est pas encore au courant de la littérature relative à la géométrie du triangle. On connaît depuis longtemps diverses expressions de la distance de deux points en fonction de leurs coordonnées barycentriques, plus simples que celle qu'il indique comme nouvelle; voir, par exemple, *Journal de Mathématiques élémentaires*, de M. de Longchamps, 1889, pages 74 et 150.

Dans ce même journal, année 1892, page 248, on trouve un tableau très étendu des distances des points remarquables du plan d'un triangle, par M. Boutin; les formules qu'on y rencontre, sont plus simples que celles de M. Godeaux.

Au surplus, on peut se demander si aujourd'hui encore

l'objet de la communication de M. Godeaux peut être considéré comme rentrant dans le programme de l'Académie.

Je propose donc le dépôt de ce petit mémoire aux archives de l'Académie. » — Adopté.

Sur l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans le méthylal; par Marcel Descudé.

Rapport de M. Louis Henry.

« J'ai l'honneur de présenter à la Classe une note de M. Marcel Descudé, chargé de cours à la Faculté des sciences de Marseille, note intitulée : *Sur l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans le méthylal.*

Cette note, que j'ai reçue tout récemment, concerne surtout le *méthylal bichloré symétrique* $\text{H}_2\text{C} - (\text{OCH}_2\text{Cl})_2$; elle offre, à mon sens, un grand intérêt au point de vue des composés *méthyléniques*.

A son occasion, j'aurai à formuler diverses remarques et observations au sujet de ce groupe de composés fondamentaux dans la chimie du carbone.

En attendant, je prie la Classe de vouloir bien décider l'insertion de la communication de M. Descudé dans son *Bulletin*. » — Adopté.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Sur quelques faits singuliers observés pendant l'écoulement de l'eau; par G. Van der Mensbrugghe, membre de l'Académie.

1. Soit un robinet communiquant avec une conduite d'une distribution d'eau, et admettons que la charge disponible soit, par exemple, d'une dizaine de mètres. Au moment où l'on ouvrira complètement le robinet, l'eau jaillira avec force, mais non sous forme d'un jet vertical, cylindrique et cohérent; au contraire, le liquide s'éparpillera vivement autour de l'axe en mouillant les objets d'alentour. Comme je l'ai dit depuis longtemps (1), cet effet est dû à la compression produite dans l'eau par le poids de la colonne liquide constituant la pression contre la section d'ouverture du robinet. Sans doute, cette pression ne diminue alors que fort peu le volume du liquide, mais elle en augmente la force élastique; semblable à un ressort fortement comprimé puis rendu libre, l'eau, aussitôt après l'ouverture du robinet, obéit à la réaction élastique emmagasinée, et cela avec une rapidité trop grande pour que sa cohésion puisse la maintenir cohérente dans toute sa masse.

Comment empêcher ce jaillissement latéral, qui est parfois très gênant? Si l'explication précédente est exacte,

(1) *Sur les nombreux effets de l'élasticité des liquides*, quatrième communication. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], n° 7, p. 497, 1899.)

il suffira, à cet effet, de diminuer la forte compression de l'eau avant sa sortie à l'air libre. Or, comme on sait, on trouve dans le commerce des ajutages cylindriques munis à l'intérieur de deux fines toiles métalliques, fixées transversalement à 1 ou 2 millimètres de distance. Si un pareil ajutage est bien vissé sur le robinet, l'eau ne pourra sortir qu'après son passage à travers les mailles, au lieu de traverser des sections complètement libres; dans ces conditions, l'eau pourra se détendre une première fois après son passage à travers la première toile, puis de nouveau après qu'elle aura traversé les mailles de la seconde. Dès ce moment, le liquide sera mis en état d'obéir à sa cohésion : il offrira l'aspect d'une baguette transparente sans aucun jaillissement latéral.

A la vérité, l'accroissement de vitesse des diverses particules du jet ne manquera pas de produire une petite augmentation de distance entre elles, car celles qui précèdent tendent toujours, à cause de l'accélération due à la pesanteur, à marcher plus vite que celles qui suivent; mais comme les changements de distance ne sont ni assez marqués ni assez brusques, l'élasticité de traction qui en résulte n'aura d'autre effet que de diminuer un peu le diamètre du jet, surtout si ce dernier ne doit parcourir que 30 ou 40 centimètres avant d'être recueilli dans un récipient quelconque.

Passons actuellement à quelques faits particuliers qu'on a sans doute observés déjà maintes fois, mais dont, à ma connaissance, on n'a pas donné l'explication.

2. Supposons qu'au lieu d'ouvrir complètement le robinet, on ne l'ouvre que fort peu; la petite quantité d'eau qui sortira ira choquer l'une ou l'autre des fines toiles métalliques et devra s'étaler latéralement pour

affluer vers le bord circulaire et la toile inférieure; c'est donc surtout du bord de l'ajutage qu'on verra tomber de petits jets partiels.

Cela étant, ouvrons un peu davantage pour augmenter la quantité d'eau en mouvement, jusqu'à ce que du bord inférieur de l'ajutage se détache un anneau complet, qui descend rapidement pour dessiner une lame liquide; on verra celle-ci diminuer bien vite de largeur jusqu'à se resserrer tout à fait vers l'axe vertical de l'ajutage; ainsi se formera une poche d'air limitée par la lame; souvent elle paraît fortement tendue et présente des plis dans le sens de sa longueur. Comme il est facile de le prévoir, cette poche, dont le liquide se renouvelle sans cesse, persiste aussi longtemps que la pression de l'eau reste à peu près la même; elle ne disparaît qu'au moment où l'afflux de l'eau devient trop violent.

Quelle est la cause de la formation et du maintien de cette figure laminaire? On comprend aisément que le bourrelet liquide accumulé constamment sur le bord de l'ajutage se prolonge en une lame étirée avec une grande rapidité, mais pourquoi la section horizontale devient-elle de moins en moins large? Une première raison, plus ou moins plausible, c'est que peut-être la quantité d'air renfermé dans la lame éprouve une pression moindre qu'à l'extérieur. Mais, comme je le dirai plus loin, la poche aurait les mêmes dimensions, même si l'air intérieur communiquait avec l'air extérieur par un moyen qui ne gênerait pas l'écoulement du liquide. Une seconde raison à invoquer, ce sont les pressions capillaires dues aux couches superficielles intérieure et extérieure de la lame courbe. Mais il y a une troisième raison, prédominante celle-là, c'est que, en vertu de la vitesse toujours crois-

sante imprimée au liquide qui se détache du bord, les particules en mouvement doivent s'écarter entre elles non seulement près des surfaces libres, mais encore à l'intérieur de la lame. S'il en est ainsi, la figure laminaire peut être considérée comme un ensemble de lames courbes d'une extrême ténuité et soumises toutes indistinctement à des tensions plus ou moins fortes suivant la grandeur de la vitesse avec laquelle jaillit l'eau. Par conséquent, dès l'apparition d'une lame courbe dépassant le bord de l'ajutage, il se développe dans toutes les parties de cette lame une élasticité croissante de traction donnant lieu à une infinité de pressions normales, toutes dirigées vers l'intérieur. Voilà surtout pourquoi la section horizontale de la lame doit aller en diminuant de plus en plus vite jusqu'à ce que tout le liquide s'amasse à la partie inférieure pour devenir cohérente au delà.

L'expérience actuelle est tout à fait analogue à celle que j'ai décrite en 1896 (1) et où l'eau s'écoule par une fente circulaire ayant environ 0^{mm}5 de largeur et environ 6 centimètres de diamètre moyen; la nappe jaillissante a la forme d'un sac fermé, fortement tendu et allant en se rétrécissant à partir de l'ouverture, et cela même alors que l'air intérieur est en communication avec l'air extérieur. On se rappelle que j'ai cité cet effet comme une des preuves les plus probantes de l'élasticité par traction des liquides.

(1) *Sur les nombreux effets de l'élasticité des liquides*, deuxième communication. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, t. XXXII, 1896.)

Observations au sujet de la volatilité dans divers groupes de composés; par Louis Henry, membre de l'Académie.

§ I. — Composés azotés et composés phosphorés.

A. — HYDRURES NORMAUX ET HYDRURES
DE CONDENSATION.

Entre l'ammoniaque et l'hydrogène phosphoré gazeux, on observe des rapports de volatilité du même genre, quoique dans une mesure différente, que ceux que l'on constate entre les termes correspondants des hydrures des deux premières familles naturelles des éléments négatifs, les acides fluorhydrique et chlorhydrique, d'une part, l'eau et l'hydrogène sulfuré, d'autre part.

Fl	49	H Fl	Éb. + 49°
Cl	35,5	H Cl	— - 83°
O	16	H ₂ O	Éb. + 100°
S	32	H ₂ S	— - 63°
N	14	H ₃ N	Éb. - 35°
P	31	H ₃ P	— - 85°

L'azote et le phosphore constituent le seul groupe binaire d'éléments formant les hydrures de condensation, moléculairement comparables par leur composition, dont les points d'ébullition sont déterminés.

Il est bien remarquable qu'entre les hydrures normaux RH_3 d'une part et les hydrures de condensation $\text{H}_2\text{R}-\text{RH}_2$ d'autre part, existent des relations de volatilité analogues, exprimées par des différences entre les points d'ébullition presque identiques, selon les constatations expérimentales.

NH_3	Éb. -33°	$\left. \begin{array}{c} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} -52^\circ$
PH_3	— -85°	
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	Éb. $+113^\circ$ (*)	$\left. \begin{array}{c} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} -54^\circ-55^\circ$
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	— $+57^\circ-58^\circ$ (**)	

La condensation bimoléculaire de chacun de ces hydrures s'accompagne par conséquent, malgré la différence dans leurs poids moléculaires, d'une diminution à peu près égale de volatilité, mesurée par l'élévation dans le point d'ébullition de l'hydruire primitif.

NH_3	17°	$\left. \begin{array}{c} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} 15^\circ$	Éb. -33°	$\left. \begin{array}{c} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} +146^\circ$
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	32°		— $+113^\circ$	
PH_3	34°	$\left. \begin{array}{c} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} 32^\circ$	Éb. -85°	$\left. \begin{array}{c} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} +143^\circ$
$\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$	66°		— -58°	

(*) LOBRY DE BRUYN.

(**) GATTERMANN et HAUSKNECHT.

B. — DÉRIVÉS MÉTHYLÉS, ÉTHYLÉS, ETC., DES HYDRURES
DE L'AZOTE ET DU PHOSPHORE.

1° *Hydrures normaux.*

On est autorisé à admettre, vu la différence de leur volatilité en rapport avec la différence de leur poids moléculaire, contrairement à ce qui se passe dans les familles du fluor, de l'oxygène et de l'azote, que les hydrures *normaux*, RH_4 , du carbone et du silicium sont moléculairement comparables.

CH_4	16	Éb. -164°
SiH_4	32	— $-115^\circ (*)$

Aussi le remplacement de l'hydrogène par le radical méthyle détermine-t-il, dans chacun de ces hydrures, des effets analogues quant à la volatilité, et que l'on peut qualifier de réguliers. A la suite de cette substitution, déterminant une élévation dans le poids moléculaire de l'hydrure, le point d'ébullition de celui-ci s'élève, mais il s'élève davantage dans le méthane, dont le poids moléculaire, plus faible, subit une augmentation relativement plus considérable.

CH_4	16	} 56	Éb. -164°	} + 173^\circ
$\text{C} . (\text{CH}_3)_4$	72		— + 9°	
SiH_4	32	} 56	Éb. -115°	} + 145^\circ
$\text{S}(\text{CH}_3)_4$	88		— + 50°	

(*) DUFOUR, *Comptes rendus, etc.*, t. CXXXVIII, p. 1042 (année 1904).

suite de substitutions du même genre, dans la molécule de l'eau et celle de l'hydrogène sulfuré.

H ₂ O	18		H ₂ S	34	
H ₂ O	Éb. 100°	} - 34°	H ₂ S	Éb. - 64°	} + 70°
CH ₃ . OH	Éb. 66°		CH ₃ . SH	Éb. + 6°	
(CH ₃) ₂ . O	Éb. - 25°		(CH ₃) ₂ S	Éb. - 57°	

Les séries d'éthylation de H₃N et H₃P offrent, entre leurs divers termes correspondants, des relations en général du même ordre, mais moins significatives; ici l'augmentation du poids moléculaire, C₂H₅ représentant 29, constitue le fait prédominant, qui l'emporte enfin sur la disparition progressive de l'hydrogène.

NH ₃	Éb. - 35°	} + 52°	PH ₃	Éb. - 85°	} + 110°
C ₂ H ₅ . NH ₂	Éb. + 19°		C ₂ H ₅ . PH ₂	Éb. + 25°	
(C ₂ H ₅) ₂ . NH	Éb. 55°		(C ₂ H ₅) ₂ . PH	Éb. + 85°	
(C ₂ H ₅) ₃ N	Éb. 89°	} + 34°	(C ₂ H ₅) ₃ P	Éb. + 128°	} + 43°

2°. Hydrazine H₂N - NH₂.

On connaît aujourd'hui des dérivés de l'hydrazine, méthyliques et éthyliques, *mono-* et *bi-substitués*, et parmi ceux-ci des *symétriques* et des *dissymétriques*.

Leurs relations de volatilité sont des plus intéressantes à constater.

Dérivés mono-substitués.

$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$	32	Éb.	+ 115°	} - 26°
$(\text{CH}_3)\text{HN} - \text{NH}_2$	46	—	+ 87°	
$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$	32	Éb.	115°	} - 14°
$(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HN} - \text{NH}_2$	60	—	99°	

Il en est ici comme dans l'eau ; la substitution des radicaux CH_3 et C_2H_5 à H, tout en augmentant le poids moléculaire, abaisse le point d'ébullition, mais d'une quantité moindre dans le cas de la substitution éthylique :

H_2O	18	Éb.	+ 100°	} - 34°
$\text{CH}_3 . \text{OH}$	32	—	+ 66°	
H_2O	18	Éb.	+ 100°	} - 22°
$\text{C}_2\text{H}_5 . \text{OH}$	46	—	+ 78°	

DÉRIVÉS BI-SUBSTITUÉS.

1° Dérivés symétriques.

$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$	32	Éb.	115°	} - 26°
$\text{CH}_3 . \text{HN} - \text{NH}_2$	46	—	87°	
$\text{CH}_3 . \text{HN} - \text{NH} . \text{CH}_3$	60	—	vers 60°	} - 27°
$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$	32	Éb.	+ 115°	} - 14°
$\text{C}_2\text{H}_5 . \text{HN} - \text{NH}_2$	60	—	99°	
$\text{C}_2\text{H}_5 . \text{HN} - \text{NH} . \text{C}_2\text{H}_5$	88	—	85°	} - 14°

On voit que les deux fragments amidogène - NH₂, de l'ammoniaque, constitutifs de la molécule de l'hydrazine, sont d'une équivalence parfaite (*).

2° *Dérivés dissymétriques.*

H ₂ N - NH ₂	32	Éb. + 113°	} - 26°
(CH ₃)HN . NH ₂	46	— 87°	
(CH ₃) ₂ N - NH ₂	60	— 63°	
H ₂ N - NH ₂	32	Éb. + 113°	} - 14°
(C ₂ H ₅)HN - NH ₂	60	— 99°	
(C ₂ H ₅) ₂ N - NH ₂	88	— 97°	

En ce qui concerne le dérivé bi-éthylé dissymétrique, l'effet déterminé dans la volatilité par l'augmentation du poids de la molécule à la suite de la seconde substitution, l'emporte sur celui, en sens inverse, résultant de la disparition de l'hydrogène.

(*) Cela étant, et étant connue aussi l'influence de la méthylation et de l'éthylation successives du fragment - NH₂ sur la volatilité de la molécule totale, on peut prévoir ce que seront les dérivés *tri*-et *tétra*-substitués, méthyliques et éthyliques de l'hydrazine, ainsi que les mixtes, composés qui n'ont pas encore été appelés à l'existence. A l'instar de (CH₃)₂O, l'hydrazine tétra-méthylée (H₃C)₂N-N(CH₃)₂ aura un point d'ébullition fort bas et sera probablement gazeuse à la température ordinaire et sous la pression d'une atmosphère.

L'abaissement du point d'ébullition déterminé dans l'eau par la substitution à H, des radicaux CH_3 , C_2H_5 , etc., est dû à la diminution de valeur du coefficient d'association n des molécules gazeuses H_2O , pour déterminer les molécules liquides $(\text{H}_2\text{O})_n$. On est autorisé à croire que l'hydrazine à l'état liquide, éb. 113° , se constitue, comme l'eau, de n molécules gazeuses $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$. S'il faut en croire les chimistes physiciens qui se sont occupés de l'état moléculaire des corps composés, l'ammoniaque elle-même, quoique naturellement gazeuse, serait aussi constituée de diverses molécules gazeuses associées. Et ainsi s'expliquerait la différence notable que l'on constate entre son point d'ébullition -33° et celui beaucoup moins élevé de l'hydrogène phosphoré, PH_3 , éb. -85° , différence où l'on serait tenté de voir une anomalie.

Quoi qu'il en soit, l'état moléculaire de l'hydrazine mérite d'être l'objet d'une recherche expérimentale approfondie.

§ II. — Dérivés carbonés et dérivés siliciés.

La différence des poids atomiques du carbone et du silicium, 12 et 28, jointe à leur différence de manière d'être et de manière d'agir, le premier se rapprochant des éléments négatifs, et le second des éléments positifs, détermine dans la plupart des combinaisons correspondantes de ces deux éléments une différence notable de volatilité, en faveur évidemment des composés carbonés.

Ainsi en est-il des combinaisons hydrogénées, oxygénées, sulfurées, méthylées, etc.

H_4C	Gaz	Éb.	- 164°
H_4Si	—	—	- 115°
CO_2	Gaz	—	- 80°
SiO_2	Solide, infusible et fixe dans les conditions ordinaires.		
CS_2	Liquide	Éb.	47°
SiS_2	Solide	Sublimable.	
$C - (CH_3)_4$	Liquide	Éb.	9°
$Si(C_2H_5)_4$	—	—	50°

Il est cependant tout un groupe de composés bien définis qui échappent à cette règle et présentent des rapports de volatilité inverses. Ce sont les combinaisons formées par ces deux éléments avec les corps halogènes, Cl, Br et I.

Voici les faits constatés :

CCl_4	Liquide	Éb.	76°-77°	} - 17°-18°
$SiCl_4$	Id.	—	59°	
CBr_4	Solide	Éb.	189°	} - 36°
$SiBr_4$	Liquide	—	153°	
CI_4	Solide	Non volatilisable.		
SiI_4	—	Éb.	290°	

On est autorisé à admettre des rapports de volatilité du même genre entre les fluorures. Le tétrafluorure de

carbone CFI_4 est décrit comme un gaz condensable à 15° sous la pression ordinaire, alors que le tétrafluorure de silicium SiFI_4 , gazeux aussi, bouillirait après liquéfaction, suivant Moissan, à -65° sous une pression de 941 millimètres de mercure (*).

Des différences analogues se constatent :

1° Entre les chlorures de condensation :

C_2Cl_6	Solide	Éb. vers 185°	} 39°
Si_2Cl_6	Liquide	— 146°	

2° Et, fait plus extraordinaire, entre les *hydrochlorures* ou, selon l'appellation habituelle, les *chloroformes* :

CHCl_3	Liquide	Éb. 60°	} $23^\circ-25^\circ$
SiHCl_3	—	— $35^\circ-37^\circ$	

On remarquera qu'entre les chlorures de condensation R_2Cl_6 , la différence de volatilité, 39° environ, est approximativement le double de celle que l'on constate — 18° environ — entre les chlorures simples correspondants RCl_2 .

J'ajouterai que la différence, normale d'ailleurs, que l'on constate entre les peroxydes de ces éléments, les anhydrides carbonique et silicique, tend à s'effacer et même à changer de signe dans leurs éthers correspondants.

$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Liquide	Éb. $158^\circ-159^\circ$
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	—	— 165°

(*) *Comptes rendus, etc.*, t. CXXXIX, p. 712 (année 1904).

Il est peu d'éléments reliés par des analogies fonctionnelles aussi étroites au fond que le carbone et le silicium; cette analogie générale va jusqu'à transformer le silicium tétra-éthyle $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ en un véritable hydrocarbure saturé, subissant l'action substituante du chlore dans l'hydrogène fixé sur le carbone, comme les paraffines elles-mêmes, au lieu de la subir dans le silicium et le carbone, pour les séparer, à l'instar de ce qui arrive dans la généralité des composés organo-métalliques.

Cet état de choses donne un caractère vraiment extraordinaire au fait de volatilité relative que je viens de signaler et qui me paraît avoir jusqu'ici attiré fort peu l'attention des chimistes. Pour ma part, je n'aperçois pas quelle explication il peut recevoir, car il ne paraît pas qu'il faille la chercher dans une différence dans la complication moléculaire, le tétrachlorure de carbone et le tétrachlorure de silicium ayant reçu, de la part de divers expérimentateurs, le même coefficient d'association moléculaire à l'état liquide.

	Longinescu.	Ramsay.	Traube.	Vaubel.
	—	—	—	—
CCl_4	—	1,05	1,00	1,38
SiCl_4	1,00	1,00	1,00	1,50

Quelle que soit la valeur absolue qu'il faille attribuer à ces déterminations, il y a dans leur concordance un indice dont il n'est pas permis de méconnaître la signification et la portée.

Sur l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans le méthylal; par Marcel Descudé, chargé de cours à la Faculté des sciences de Marseille.

En 1893, De Sonay (*) a exposé les résultats de ses recherches concernant l'action du chlore sur le méthylal, et fait connaître :

1° Un dérivé monochloré, bouillant à 95°;

2° Un dérivé bichloré, bouillant à 127°.

Un an plus tard, poursuivant cette étude, il signalait :

3° Un dérivé trichloré, bouillant à 145°;

4° Un dérivé tétrachloré, bouillant à 185°.

Il n'est pas douteux que De Sonay ait isolé réellement ces composés, mais il s'est trompé touchant leur véritable individualité.

Continuant mes recherches sur les dérivés méthyléniques, je suis parvenu à isoler un méthylal bichloré, dont le point d'ébullition est 166° et qui, comme je vais le montrer, ne peut être que le symétrique.

Préparation. — Après avoir fait réagir le trichlorure de phosphore sur le polyoxyméthylène, en présence d'un peu de chlorure de zinc, dans le but de préparer le dichloroxyde de méthyle symétrique $O \cdot (CH_2Cl)_2$ (**), on distille sous pression aussi réduite que possible, en chauffant progressivement, au bain d'huile, jusqu'à

(*) *Bull. de l'Acad. roy. des sciences de Belgique*, t. XXVI, n° 12, pp. 647-654 (année 1893).

(**) Je reviendrai en détail sur cette préparation dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*.

150°-140°. On arrête lorsque le dépôt d'oxyde de méthylène devient trop abondant dans le ballon réfrigérant.

En fractionnant ensuite, toujours dans le vide, mais en chauffant au bain-marie, on peut obtenir jusqu'à 10 % d'un produit passant à 65°-67° sous 15 millimètres de pression, et bouillant vers 166° sous la pression ordinaire. Toutefois, dans ce dernier cas, il y a une très légère décomposition : il se dépose un peu de méthanal polymérisé, et une quantité équivalente d'oxyde de méthyle bichloré symétrique prend naissance.

Rendement. — 1 kilogramme de polyoxyméthylène agissant sur 1 kilogramme de trichlorure de phosphore (l'opération doit se faire en cinq fois) m'a donné 900 grammes d'oxy-bichlorure de méthylène ($O < \begin{smallmatrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{smallmatrix}$) pur et 87 grammes du produit de point d'ébullition 166°. Quel est ce produit ?

Analyse. — Après m'être assuré de l'absence totale de phosphore, j'ai déterminé la teneur en chlore. A cet effet, j'ai mis à profit la très grande facilité avec laquelle ce corps est décomposé par l'eau, en donnant *exclusivement* naissance à de l'acide chlorhydrique et du méthanal (*). L'ampoule renfermant le liquide pesé est

(*) Ce procédé de dosage extrêmement rapide ne laisse rien à désirer au point de vue de la précision. Je m'en suis assuré en l'appliquant à l'oxyde de méthyle monochloré ($O < \begin{smallmatrix} CH^2Cl \\ CH^2 \end{smallmatrix}$) et au bichloré ($O < \begin{smallmatrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{smallmatrix}$), puis en faisant un dosage direct, par pesée.

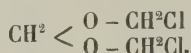
Ainsi, dans le troisième dosage, j'ai précipité le chlore à l'état de chlorure d'argent, dont j'ai obtenu : 2^{gr}0490, ce qui correspond à 48.75 % de chlore.

brisée dans un matras scellé renfermant de l'eau. Quelques instants d'agitation suffisent pour effectuer la décomposition. On titre ensuite l'acidité (due *exclusivement* à HCl) par la soude normale.

Voici les résultats obtenus :

	I	II	III
Poids de matière	2gr4917	1gr8024	1.0398
Soude normale.	34 ^{cc} 3	24 ^{cc} 8	14 ^{cc} 3
Cl %	48.87	48.85	48.82

La théorie en prévoit 48.96 pour



J'ai dosé également l'aldéhyde formique ainsi mise en liberté par l'eau, et en m'appuyant sur la réaction suivante :



Il suffit d'opérer comme précédemment, mais en remplaçant l'eau par un volume connu et en excès de soude normale. Il est facile de se rendre compte que si *v* est le volume de soude correspondant à l'acide chlorhydrique, il faudra, en outre, $\frac{3v}{4}$ pour transformer tout l'aldéhyde formique, selon la formule *a*.

Après quatre heures au bain-marie bouillant, cette transformation est intégrale.

Résultats :

	Poids de matière.	Soude employée	Théorie.
I.	1gr9630	46 ^{cc} 9	47.3
II.	1.8576	44.2	44.8

Dans les mêmes conditions, l'oxyde de méthyle bichloré conduit à des résultats comparables, comme degré de précision.

Dès maintenant, nous avons les éléments nécessaires pour affirmer l'identité de notre produit, identité qui ne laissera plus de doute après ce qui va suivre.

Poids moléculaire. — Celui-ci a été déterminé par la cryoscopie, et en opérant successivement dans la benzine et dans l'acide acétique :

		I	C	M
<i>Acide acétique</i> . .	{ I . . .	2,764	0°75	144
	{ II . . .	3,831	1°02	146
<i>Benzine</i>	{ I . . .	6,146	2°08	{ 147.5 si K = 50 144.5 si K = 49
	{ II . . .	2,969	0°99	{ 149 si K = 50 146 si K = 49

Le poids moléculaire théorique = 145.

Densité :

$$D_{\frac{41}{44}} = 1.352.$$

Le dérivé bichloré de De Sonay a une densité beaucoup plus forte :

$$D_{15,9} = 1.4805.$$

Propriétés. — Ce liquide, soluble dans les divers dissolvants organiques, possède, mais à un degré plus intense, les propriétés de l'oxyde de méthyle bichloré $O \cdot (CH_2Cl)_2$.

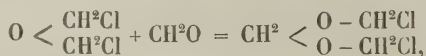
Nous avons vu plus haut comment il se comporte vis-à-vis de l'eau. La moindre trace de ce réactif l'altère

aussitôt, et c'est à cette circonstance que l'on doit attribuer le déplorable effet que ses vapeurs, même en très faible quantité, exercent sur toutes les muqueuses et notamment sur les yeux.

Les *alcools* réagissent *spontanément* et le mélange, d'abord homogène, se sépare bientôt en deux couches. Il en était de même avec le composé analogue : $O < \begin{smallmatrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{smallmatrix}$, quoique la réaction fût plus lente à se produire et nécessitât avec les alcools à poids moléculaire élevé, l'intervention de la chaleur. Cette réaction n'a pas été étudiée d'une façon satisfaisante jusqu'ici, et j'y reviendrai ultérieurement, car elle est utile à connaître au point de vue de la façon dont se détruisent ces molécules peu stables. Disons, dès maintenant, qu'il y a formation d'eau, d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle *monochloré*.

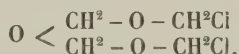
Action de l'oxyméthylène sur l'oxyde de méthyle bichloré :
 $O < \begin{smallmatrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{smallmatrix}$. — Le groupement fonctionnel - O - CH²Cl étant voisin de celui des chlorures d'acides, j'ai pensé que, comme eux, il était susceptible de réagir sur le méthanal, en s'y combinant après migration du chlore pour donner - O - CH² - O - CH²Cl.

J'ai donc fait réagir, en matras scellé, les composés $O < \begin{smallmatrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{smallmatrix}$ et (CH²O)ⁿ, molécule à molécule, afin de réaliser la réaction :



et j'ai pu obtenir ainsi une certaine quantité de produit identique à celui qui vient d'être décrit. Mais la réaction

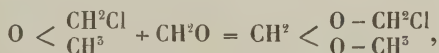
est bien plus complexe; puisque l'on a toujours le même groupement, et qu'il se trouve en quelque sorte deux fois dans la même molécule, il devra se former une série de ces composés. C'est en réalité ce qui a lieu et, malgré le grand excès de $O < \begin{smallmatrix} CH^2Cl \\ CH^2Cl \end{smallmatrix}$, il y a, après séparation du méthylal bichloré, un résidu *très important* d'où j'ai isolé un liquide passant à 100° - 102° sous 15 millimètres, dont la teneur en chlore répond à la formule :



Il ne supporte pas la distillation sous la pression ordinaire.

La petite quantité dont j'en dispose ne me permettant pas une purification suffisante, je déterminerai ultérieurement ses autres caractères.

Action de l'oxyméthylène sur l'oxyde de méthyle monochloré. — Pour la même raison que précédemment, cette action devait me donner :

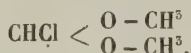


c'est-à-dire le véritable *méthylal monochloré primaire*.

Après avoir chauffé le mélange équimoléculaire au bain-marie bouillant pendant huit heures, aucune réaction ne semblait s'être manifestée. J'ai introduit alors 1 gramme environ de chlorure de zinc et rescellé le matras. Au bout d'un quart d'heure à vingt minutes, le polyoxyméthylène avait disparu. Par refroidissement, il s'en dépose à nouveau une certaine quantité; ayant alors continué à chauffer pendant quelques heures pour para-

chever la réaction, le matras fit explosion, par deux fois, et je dus abandonner momentanément cet essai.

Il ne me paraît pas douteux cependant que l'on doive obtenir ainsi le véritable méthylal monochloré primaire, celui que signale De Sonay étant vraisemblablement le secondaire :



Cette façon de voir se trouve encore justifiée par les considérations suivantes, par lesquelles je terminerai, considérations basées sur les relations de volatilité entre ces sortes de composés.

Dans le tableau ci-après, nous avons fait figurer quelques dérivés méthyléniques de constitution certaine, avec leurs points d'ébullition respectifs et les différences entre ceux-ci à mesure qu'on introduit une nouvelle molécule de méthanal dans le composé :

	Point d'ébullition.	Différence.
$\text{O} < \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$	- 25°	} 65°
$\text{CH}^2 < \begin{array}{l} \text{O} - \text{CH}^3 \\ \text{O} - \text{CH}^3 \end{array}$	42°	
$\text{O} < \begin{array}{l} \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CH}^3 \end{array}$	106°	} 64°
$\text{CH}^2 < \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	42°	} 61°
$\text{O} < \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{Cl} \\ \text{CH}_2 - \text{Cl} \end{array}$	103° (34° sous 15 mm.)	
$\text{CH}^2 < \begin{array}{l} \text{O} - \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{O} - \text{CH}^2\text{Cl} \end{array}$	166° (67° sous 15 mm.)	} 65°
$\text{O} < \begin{array}{l} \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CH}^2\text{Cl} \end{array}$	(100° sous 15 mm.)	} Voisine de 60°

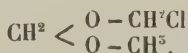
En s'en tenant à ces exemples, très significatifs d'ailleurs, il ressort de là que l'introduction de CH^2O élève de 60° environ le point d'ébullition.

Le produit *monochloré* de De Sonay donne seulement une différence de 55° , l'oxyde de méthyle monochloré bouillant à 60° .

Avec son produit *bichloré*, la différence est encore plus faible : 24° seulement.

Conclusion. — En résumé, le travail de De Sonay, travail des plus pénibles et très consciencieusement fait, reste entier. Les conclusions seules sont en défaut. L'auteur a bien préparé quatre dérivés chlorés du méthylal, mais non ceux qu'il indique. En outre, ceci nous montre que le chlore porte, en premier lieu, son action substituante sur le groupement secondaire CH^2 , ce qui est conforme aux faits déjà connus, pour agir ensuite, selon toute vraisemblance, sur les groupements primaires CH^3 .

A cette liste de corps vient s'ajouter le dérivé bichloré symétrique que j'ai décrit, et j'ai l'espoir d'y joindre sous peu le véritable monochloré primaire



(Laboratoire de chimie organique de la
Faculté des sciences de Marseille.)

—

SUR LES COMPOSÉS MÉTHYLÉNIQUES; par Louis Henry,
membre de l'Académie.

Observations diverses à l'occasion de la note de M. Marcel Descudé.

§ I. — *Sur le méthylal bichloré symétrique $\text{H}_2\text{C}-(\text{OCH}_2\text{Cl})_2$ et l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans le méthylal.*

M. Descudé s'occupe, depuis plusieurs années, avec un succès persévérant dont je l'ai félicité à diverses reprises, de recherches sur les composés *méthyléniques*. Satisfaisant au désir que je lui en avais manifesté, il a envoyé à l'Académie la note que j'ai eu l'honneur de lui présenter en son nom, il y a quelques instants, et dont elle a décidé l'insertion dans son *Bulletin*.

J'ai à formuler à cette occasion quelques remarques et quelques observations.

La note de M. Descudé est principalement consacrée, au point de vue objectif, au *méthylal bichloré symétrique* $\text{H}_2\text{C} \cdot (\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$ éb. 166° .

Ce composé se forme, selon l'auteur, en faible quantité, dans la réaction du trichlorure de phosphore sur le poly-oxy-méthylène $(\text{H}_2\text{C} - \text{O})_n$, à côté de l'*oxyde de méthyle bichloré symétrique* $\text{O} \cdot (\text{CH}_2\text{Cl})_2$ qui en est le produit principal. Je rappellerai, en passant, que c'est M. Descudé lui-même qui a fait connaître récemment cette méthode si avantageuse (*) pour préparer l'oxyde de

(*) *Comptes rendus*, etc., t. CXXXVIII, p. 1703 (année 1904).

méthyle bichloré symétrique $O \cdot (CH_2Cl)_2$, composé mal-aisé à obtenir auparavant et que l'on a utilisé pour la préparation synthétique d'éthers simples $O \cdot (CH_2 \cdot C_nH_{2n+1})_2$ d'alcools *primaires* $HO \cdot CH_2 - C_nH_{2n+1}$ (*).

Les analyses et les constatations expérimentales relatives dans la note de M. Descudé, jointes aux relations de volatilité avec d'autres dérivés méthyléniques de structure certaine, ne laissent subsister aucun doute sur la *composition* et l'*individualité* chimique du composé qu'il a fait connaître. Ce composé bouillant à 166° , sous la pression ordinaire, est bien le *méthylal bichloré symétrique* $H_2C - (OCH_2Cl)_2$.

Il y a environ une quinzaine d'années, M. De Sonay, alors mon assistant, s'est occupé, dans mon laboratoire, à mon invitation, de la question ancienne de la *chloruration de l'oxyde de méthyle* $O(CH_3)_2$ éb. -23° .

En 1859, cette question avait fait l'objet d'un travail magistral de Regnault, dont la chimie perdit plus tard la précieuse collaboration. En 1877, Friedel, y revenant, avait fait connaître le premier terme de cette série de dérivés de substitution, l'*oxyde de méthyle monochloré* $H_3C \cdot O \cdot CH_2Cl$ éb. 59° , composé unique de son espèce.

(*) Mon fils, M. Paul Henry, s'est servi autrefois de l'*oxyde de méthyle monochloré* $H_3C - O - CH_2Cl$ pour préparer, par l'action des composés organo-zinciques, les éthers mixtes d'alcools primaires $H_3C - O - CH_2 - C_nH_{2n+1}$. Voir le *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXII, 3^e sér. (année 1891), p. 109.

Depuis lors, il a constaté que les composés alkylo-magnésiens tels que $Br - Mg - C_nH_{2n+1}$ remplacent avantageusement les composés organo-zinciques. Dans ces conditions, l'*oxyde de méthyle bichloré* symétrique fournit, avec un rendement presque intégral, les éthers simples proprement dits $O - (CH_2 - C_nH_{2n+1})_2$ d'alcools primaires.

Ayant moi-même fait connaître une méthode facile et expéditive pour obtenir ce composé (*), je trouvais que le moment était favorable pour reprendre, dans de meilleures conditions qu'autrefois, l'étude expérimentale de cette question. M. De Sonay y ajouta plus tard, et tout spontanément, je le constate à son honneur, celle du méthylal $\text{H}_2\text{C} \cdot (\text{OCH}_3)_5$, devenu, en même temps que le méthanal lui-même, $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$, depuis peu d'années, un produit commercial. La composition de ces deux corps, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{H}_2\text{C} \cdot (\text{OCH}_3)_2$, indique suffisamment d'elle-même tout l'intérêt qu'ils présentent au point de vue de la question de la localisation du chlore, dans les molécules carbonées, lors de son entrée dans celles-ci à la place de l'hydrogène.

Le résultat des recherches laborieuses de M. De Sonay a été consigné dans un mémoire présenté à l'Académie en 1893 et inséré dans son *Bulletin* sous le titre : *Sur l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore, dans l'oxyde de méthyle et le méthylal* (**).

Je n'ai à considérer en ce moment que les dérivés du méthylal. M. De Sonay en a fait connaître d'abord deux, le méthylal monochloré et le méthylal bichloré, l'un et

(*) Voir la note de M. Paul Henry, citée plus haut, et *Comptes rendus*, etc., t. CXIII, p. 368 (année 1891).

L'histoire de ce composé est au complet dans une note *Sur certains dérivés chlorés des éthers méthyléniques* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, t. XXIX, 3^e sér., p. 223 [année 1895]).

(**) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. XXVI, pp. 629-654 (année 1893) et le supplément : *Sur les dérivés chlorés du méthylal*. (IBID., t. XXVIII, pp. 102-109 [année 1894]).

l'autre des liquides à odeur forte et piquante, bouillant, sous la pression ordinaire, le premier à 93°, et le second à 127°. J'avais indiqué à M. De Sonay l'action décomposante de l'eau comme étant propre, par le genre des produits qu'elle fournit, à révéler la nature de ces dérivés de substitution : avec l'eau, un groupement O - CH₂Cl doit donner du *méthanal* H₂C = O, un groupement O . CHCl de l'*acide formique*, un groupement O - CCl₂ de l'acide, c'est-à-dire du gaz carbonique.

Ayant réalisé cette réaction, M. De Sonay attribua respectivement à ces composés les formules

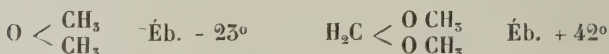


Le chlore portait donc son action substituante sur le composant oxy-méthyle O-CH₃ et le *dérivé bichloré*, éb. 127°, était, selon M. De Sonay, le *méthylal bichloré symétrique*. Il n'est pas inutile que je rappelle ici que l'oxyde de méthyle monochloré O < $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{OHC}_3 \end{array}$ soumis à l'action du chlore, avait fourni à M. De Sonay l'oxyde de *méthyle bichloré symétrique* O - (CH₂Cl)₂, éb. 105°, de Regnault. Peut-être cette constatation antérieure aura-t-elle influé sur les déductions de M. De Sonay.

Quoi qu'il en soit, il est certain aujourd'hui que M. De Sonay s'est trompé quant à la véritable individualité du produit bichloré qu'il avait obtenu, composé dont l'existence, à la suite des analyses et des déterminations expérimentales qu'il rapporte dans son mémoire, est incontestable. Je dois croire qu'il n'a pas mis en œuvre et examiné avec une attention assez minutieusement scrupuleuse

puleuse l'action décomposante de l'eau sur les produits qu'il avait eu tant de peine à obtenir et à isoler (*).

Lorsque M. Descudé me fit connaître le corps répondant à la formule du méthylal bichloré et bouillant à 166°, qu'il a obtenu, en me faisant part de ses doutes au sujet de l'individualité du produit décrit par M. De Sonay sous le nom de *méthylal bi-chloré symétrique* $\text{H}_2\text{C}-(\text{OCH}_2\text{Cl})_2$, je lui répondis immédiatement qu'à mon sens, il avait raison. Depuis l'époque de la publication du travail de M. De Sonay, en 1893, je suis habitué à attacher une importance de plus en plus grande aux relations de volatilité entre les composés carbonés; on y peut puiser de précieuses indications quant à leur structure et leur poids moléculaire. Ce sont ces relations qui me guidaient dans le cas présent. Entre l'oxyde de méthyle et le méthylal

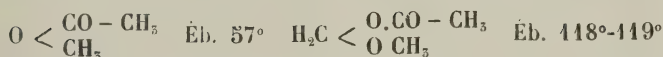


Différence + 65°

pour $\text{CH}_2 = \text{O}$ en plus dans celui-ci, le point d'ébullition s'élève de 65°. La même relation de composition et la même à peu près de volatilité existant entre d'autres

(*) Dans Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie* (3^e édition), supplément, t. I, p. 467, le *méthylal bichloré symétrique* $\text{H}_2\text{C}-(\text{OCH}_2\text{Cl})_2$ est renseigné comme bouillant selon deux chimistes italiens, Grassi et Maselli, à 102°-104°. Je n'ai pas sous les yeux, en ce moment, la *Gazette chimique italienne* (t. XXVIII, II, p. 489), pour m'assurer si ce chiffre est bien celui qu'indiquent ces auteurs ou s'il y a là une faute d'impression.

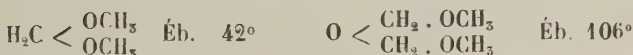
composés méthyléniques analogues, de substitution diverse,



Différence + 62°

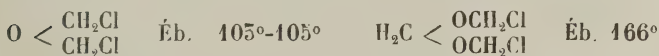


Différence + 64°



Différence + 64°

j'étais autorisé à en conclure que l'*oxyde de méthyle bichloré symétrique* et le *méthylal bichloré symétrique*, différant aussi l'un de l'autre par $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$, devaient présenter une différence d'environ 60° dans leurs points d'ébullition.



Différence environ 65°.

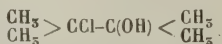
J'ajouterai que, malgré le fait bien constaté par M. De Sonay lors de la chloruration de l'*oxyde de méthyle monochloré* $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, — où l'on voit le chlore se substituer non dans le groupement $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{Cl}$, mais dans le groupement *méthyle* H_3C intact, pour donner l'*oxyde de méthyle bichloré symétrique* de Regnault $\text{ClCH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}$ éb. 103°-105° et non l'*oxyde bichloré dissymétrique*,

chloroformique $\text{H}_5\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CHCl}_2$ (*), — je pouvais trouver extraordinaire la chloruration du méthylal $\text{H}_2\text{C} - (\text{OCH}_3)_2$, où l'on verrait, selon M. De Sonay, le chlore entrer dans le composant $\text{O} \cdot \text{CH}_3$ et non dans $\text{H}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$. C'est qu'en effet, alors que le chlore se trouve en présence de groupements inégalement hydrogénés H_5C , H_2C , HC , ou déjà chlorés, tels que $\text{H}_2\text{C} - \text{Cl}$, $\text{HC} - \text{Cl}$, dans des composés oxygénés, on le voit exercer son action substituant en général, parfois même par une préférence exclusive, sur les groupements les moins riches en hydrogène, sur les groupements déjà chlorés et les groupements les plus voisins ou les plus en rapport avec l'oxygène.

Au moment où j'apprenais l'existence du *méthylal bichloré* bouillant à 166° , on constatait, dans mon laboratoire, la chloruration directe, très nette et très aisée, du *chlorure d'isobutyryle* $\begin{smallmatrix} \text{H}_5\text{C} \\ \text{H}_5\text{C} \end{smallmatrix} > \text{CH} - \text{COCl}$ dans le groupement CH (**), et il y a peu de jours, celle du *chlorure*

(*) Cette chloruration de l'oxyde de méthyle monochloré $\text{H}_5\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}$ a été refaite récemment par M. Litterscheid. Il est arrivé au même résultat que M. De Sonay. Voir *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCCXXX, pp. 115 et suiv. (année 1903).

(**) Il y a ici les deux groupements CH_3 et CH , aussi différents que possible quant à leur richesse en hydrogène et de plus inégalement rapprochés du composant $-\text{COCl}$. Aussi la chloruration du *chlorure d'isobutyryle* $\begin{smallmatrix} \text{H}_5\text{C} \\ \text{H}_5\text{C} \end{smallmatrix} > \text{CH} - \text{COCl}$ s'accomplit-elle très aisément, sous l'action d'un léger échauffement et d'une façon très nette. Le produit brut versé dans l'alcool fournit de suite de l'éther chloro-isobutyrique pur $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CCl} - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ éb. $148^\circ - 149^\circ$, à l'aide duquel je me propose de réaliser la synthèse de la chlorhydrine en C_6 ,



c'est-à-dire de la chlorhydrine éthylénique tétra-méthylée, composé

de propionyle $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{COCl}$ dans le groupement $-\text{CH}^2-$ fournissant successivement les dérivés *mono* et *bichlorés* $\text{H}\dot{\text{C}}\text{Cl}$ et $\dot{\text{C}}\text{Cl}^2$ (*). Il y aurait à citer des faits très nombreux de ce genre; je n'en rappellerai que deux qui me paraissent offrir à des titres divers un intérêt spécial.

a) C'est d'abord la chloruration de l'*acétate de méthyle* $\text{H}_3\text{C} - \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} - \text{CH}_3$ où existent deux groupements $-\text{CH}_3$, inégalement placés vis-à-vis de l'oxygène et de là inégalement influencés par cet élément. Or, le chlore exerce ici son action substituante sur le groupement $\text{O} - \text{CH}_3$ pour former du *chloro-acétate de méthylène* $\text{H}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix} - \text{CO} - \text{CH}_3$ éb. 115° (**).

Il y a peu de temps, M. Litterscheid, soumettant à l'action du chlore l'*oxyde de méthyle-éthyle mono-chloré* $\text{ClCH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (***), constatait la formation, comme

déjà obtenu par la fixation de $(\text{HO})\text{Cl}$ sur le *tétra-méthyl-éthylène* $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Mes prévisions ne se sont pas réalisées : $> \text{C} \text{Cl}$ prend part à la réaction; avec $\text{H}_3\text{C} - \text{Mg} - \text{Br}$, on obtient le *pentaméthyl-éthanol* $(\text{H}_3\text{C})_5 \cdot \text{C} - \text{C} - (\text{CH}_3)_2$.

Mai 1906.

$\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ | \end{smallmatrix}$

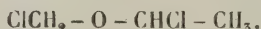
(*) La chloruration du *chlorure de propionyle* $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COCl}$ est moins aisée et moins nette que celle du *chlorure d'isobutyryle*. On en aperçoit la raison. Elle se passe exclusivement dans le groupement intermédiaire $\dot{\text{C}}\text{H}_2$, voisin de $-\text{COCl}$.

(**) Voir ma note, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXXV (2^e sér.), p. 717 (année 1873).

(***) J'ai fait connaître ce composé en 1893; voir ma note *Sur les dérivés haloides monosubstitués de l'oxyde de méthyle* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, t. XXV, 3^e sér., pp. 439-449.)

En ce qui concerne Letterscheid, voir *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCCXXX, p. 118, *Ueber die Chlorirung von Chlor-methyl-äthyl-äther*.

premier produit de substitution, d'un composé aldéhydrique bouillant à 112°-114° et répondant à la formule



La détermination de l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans les molécules carbonées est sans doute une question d'un puissant intérêt au point de vue de la statique moléculaire, mais elle est fort complexe et il me paraît que l'on ne possède pas encore en ce moment des faits précis assez nombreux pour pouvoir déterminer avec sûreté les lois, ou du moins les règles qui la gouvernent dans les diverses circonstances où elle se présente.

L'étude attentive des propriétés des produits directs de la chloruration, des réactions qu'ils subissent et des composés nouveaux qu'ils fournissent, donne des renseignements précieux sur leur composition intime et leur structure, parfois même elle suffit pour les dévoiler. Mais, à mon sens, il serait fort utile, et dans bien des cas nécessaire, que l'on possédât encore les divers produits possibles de la chloruration, préparés, non par la chloruration elle-même, mais par des méthodes autres, d'une incontestable sûreté et ne laissant aucun doute sur la véritable individualité du produit.

En voici un exemple d'une grande simplicité. La nature du dérivé mono-chloré de l'acétate de méthyle, éb. 115°, et répondant à la formule $\text{ClCH}_2 - \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, est révélée par deux faits : l'action de l'eau d'abord qui le transforme en acide acétique et en *méthanal* $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$ aq. et la différence de ses propriétés avec son isomère le

chloro-acétate de méthyle $\text{ClCH}_2\text{CO.OCH}_3$. Plus tard, j'ai constaté que ce même corps se fait très aisément par la réaction du *chlorure d'acétyle* $\text{CH}_3 - \text{COCl}$ sur le *méthanal* $(\text{H}_2\text{C} = \text{O})_n$ (*). Aucun doute n'était plus possible.

La connaissance préalable de produits d'une structure nettement établie aide singulièrement à la détermination de la nature des produits directs des substitutions chlorées. Lorsque Litterscheid étudiait l'action du chlore sur l'*oxyde de méthyle-éthyle mono-chloré* $\text{ClCH-O-CH}_2-\text{CH}_3$, il pouvait savoir, avant toute constatation expérimentale, que le produit initial de cette chloruration, bouillant à $112^\circ\text{-}114^\circ$, n'était pas le produit bi-chloré symétrique, bi-chloro-méthylé $\text{ClCH}_2-\text{O-CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$; car j'avais fait connaître auparavant ce composé, qui bout à $153^\circ\text{-}155^\circ$ et qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le méthanal $\text{CH}_2 = \text{O}$ aq., en présence de la *mono-chlorhydrine* éthylénique $(\text{HO})\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ (**).

De la même manière, si le composé que vient de signaler M. Descudé avait été connu en 1893, M. De Sonay n'aurait pas pu se méprendre sur la vraie nature de son *méthylal bi-chloré*, bouillant à 127° , et le prendre pour le dérivé *symétrique* $\text{H}_2\text{C}.\text{(OCH}_2\text{Cl)}_2$.

C'est le moment d'examiner ce que peut être ce produit. A en juger par ce que rapporte l'auteur de l'action de l'eau sur ce liquide, il doit être constitué principalement, presque exclusivement même, du dérivé *bi-chloro-*

(*) Voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), année 1900, p. 52.

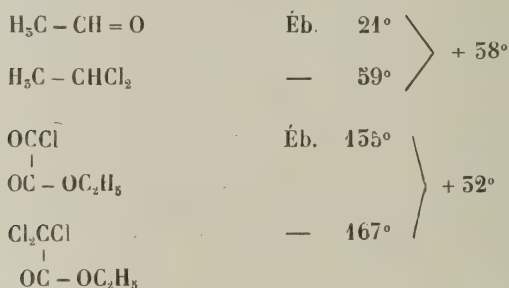
(**) Voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXIX (3^e sér.), p. 225 (année 1895).

méthylénique $\text{Cl}_2\text{C} \cdot (\text{COH}_5)_2$. Ce méthylal bi-chloré correspond ainsi au *carbonate de méthyle*

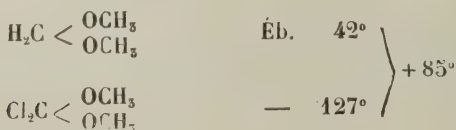


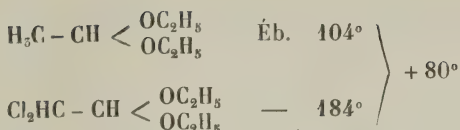
et sous l'action de l'eau ne peut fournir que de l'alcool méthylique et du gaz carbonique.

Les relations de volatilité que l'on observe entre ces deux composés sont de l'ordre de celles que l'on constate entre d'autres dérivés plus ou moins analogues de composition relative.



Celles qui existent entre le *méthylal* et le *dérivé bi-chloré* $\text{Cl}_2\text{C} < \begin{array}{c} \text{O-} \\ \text{O-} \end{array}$ sont aussi du même genre que celles qui se remarquent parfois entre d'autres composés analogues.



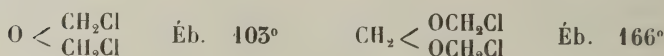


Mais puisque ce produit a fourni, lors de son hydrolyse, une certaine quantité de méthanal ($\text{H}_2\text{C} = \text{O}$)_n, il faut admettre qu'il n'est pas homogène et qu'à côté du dérivé *chloro-carbonique* $\text{Cl}_2\text{C} \cdot (\text{OCH}_3)_2$, il s'y rencontre en certaine quantité, fort faible évidemment, un dérivé bi-chloré renfermant le composant $\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, peut-être $\text{H}_2\text{C} \cdot (\text{OCH}_2\text{Cl})_2$ lui-même ou le *mixte* $\text{ClCH} < \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH} \end{array}$. Cela étant, il faut admettre qu'en présence de systèmes rapprochés de composition et voisins, tels que $\text{H}_2\text{C} < \begin{array}{c} \text{O} - \\ \text{O} - \end{array}$ et $-\text{OCH}_3$, le chlore, comme d'autres réactifs et notamment $(\text{HO})\text{Cl}$, ne porte pas son action sur un seul d'entre eux exclusivement. Cette question mériterait certainement d'être réexaminée expérimentalement; le décès de M. De Sonay me laisse malheureusement peu d'espoir de la voir résoudre pour elle-même, du moins en ce temps-ci, car je ne vois, dans mon personnel actuel, personne que je pourrais engager à aborder une recherche de ce genre.

Quoi qu'il en soit, il est certain, dès à présent, que l'ordre de substitution du chlore à l'hydrogène dans le méthylal n'est pas, comme le fait remarquer d'ailleurs M. Descudé, tel que l'a indiqué autrefois M. De Sonay. J'avoue que si j'ai pu être contrarié de devoir admettre qu'une des assertions de mon ancien assistant était controuvée, car le travail auquel il s'était livré pour y arriver était d'un genre fort pénible et entouré de difficultés réelles, j'ai éprouvé en même temps un sentiment de

vraie satisfaction en voyant disparaître des faits en discordance avec les habitudes substituantes ordinaires du chlore.

Il existe entre le *méthylal monochloré* et l'*oxyde de méthyle monochloré* les mêmes relations de composition qu'entre les dérivés *bi-chlorés* symétriques correspondants.



Différence 63° .



Avec M. Descudé, j'en conclus que le méthylal monochloré $\text{H}_2\text{C} < \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ doit bouillir aussi à environ une soixantaine de degrés plus haut que l'oxyde de méthyle monochloré, c'est-à-dire vers 120° - 125° . Or, M. De Sonay décrit ce corps comme bouillant à 95° .

J'en conclus aussi, avec M. Descudé, que le corps bouillant à 95° doit avoir une autre constitution que celle que lui assigne M. De Sonay. Le chlore doit se trouver dans le groupement $\text{CH}_2 < \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$.

On aurait ainsi la série suivante :



Différence 53° .

Différence 32° .

Ces différences décroissantes entre les points d'ébullition sont rationnelles et conformes à ce qui se remarque généralement entre des dérivés de chloruration de cette nature.

M. Descudé a tenté de faire le méthylal monochloré $\text{H}_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$ par l'addition de $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$ à l'oxyde de méthyle monochloré. Il est regrettable que jusqu'ici cette réaction, qui n'a pas pu être achevée, ne lui ait pas fourni ce produit recherché et sûrement prévu.

§ II. — Sur les composés MONO- et POLY-méthyléniques.

A un autre point de vue encore, la note de M. Descudé, avec les faits qu'elle renferme, mérite d'attirer l'attention et m'a grandement intéressé.

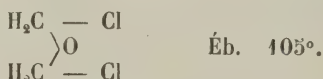
Il y a longtemps que j'ai fait remarquer que l'oxyde de méthylène $\text{H}_2\text{C} + \text{O}$ représente d'une manière parfaite les oxydes métalliques. Nous ne connaissons ceux-ci qu'à l'état de polymères, impossibles à désagréger pour être ramenés à leur forme normale, mono-moléculaire, d'une volatilité plus grande que les chlorures correspondants (*).

Le méthanal dans sa forme ordinaire — une poudre blanche, comme de la magnésie ou de l'oxyde de zinc — est un véritable oxyde métallique. Seulement, à l'inverse des oxydes métalliques, il est dépolymérisable et la chaleur le ramène à sa forme normale, mono-moléculaire, un liquide bouillant à -21° et n'existant comme tel qu'à la faveur de cette température abaissée. A cet oxyde $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$, si volatil, correspond un chlorure $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{Cl}_2$ qui l'est beaucoup moins, liquide, stable comme tel et bouillant, sous la pression ordinaire, à 42° . Tout cela est normal et régulier.

(*) Voir mon mémoire intitulé : *Études de chimie moléculaire*. Première partie. *Oxydes métalliques*. Dans les ANNALES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES, 3^e année, 1879.

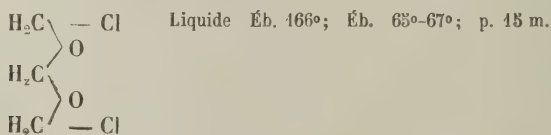
Comme divers métaux proprement dits, le plomb, le cuivre, le mercure, etc., le méthylène $\text{H}_2\text{C} =$ forme des combinaisons intermédiaires entre le méthanal, son oxyde $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$ et son chlorure $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{Cl}_2$, des *oxychlorures polyméthyléniques*. Ceux-ci, à l'inverse de l'oxyde simple, $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$, se présentent dans un état physique que l'on peut regarder comme normal; au point de vue moléculaire, ce sont des liquides incolores et fort odorants comme leurs générateurs simples, moins volatils évidemment que ceux-ci, puisque, renfermant les éléments de chacun d'eux, leur poids moléculaire est plus considérable, et d'autant moins volatils que leur molécule est plus complexe.

On ne connaissait jusqu'ici que le plus simple d'entre ces composés, l'*oxy-chlorure bi-méthylénique*

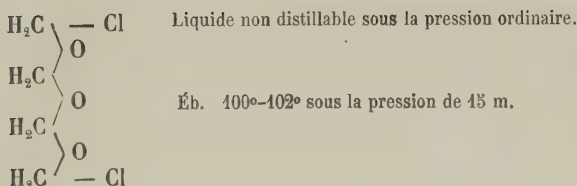


c'est-à-dire l'*oxyde de méthyle bichloré symétrique* de Regnault.

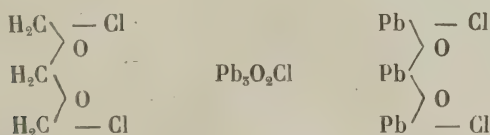
Par l'addition du méthanal $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$ à ce composé (*), M. Descudé a réussi à obtenir les dérivés *tri-* et *tétraméthyléniques*



(*) Il est probable qu'à l'instar des oxydes métalliques qui, comme PbO , HgO , etc., s'ajoutent aisément à leurs chlorures, le méthanal $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$ dépolymérisé par ZnCl_2 s'ajoutera, dans certaines conditions, au chlorure de méthylène $\text{H}_2\text{C} - \text{Cl}_2$ pour former l'*oxyde de méthyle bichloré symétrique* de Regnault $\text{O}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$.



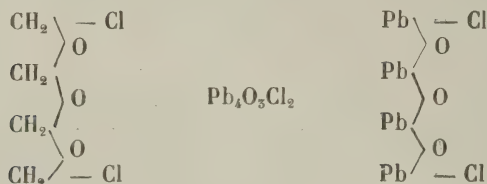
L'oxy-chlorure *triméthylénique* $(\text{H}_2\text{C})_5\text{O}_2\text{Cl}_2$ n'est autre que le *méthylal bichloré symétrique* dont il est question dans la note de M. Descudé et qui résulte de l'action de PCl_3 sur le *poly-oxyméthylène* $(\text{H}_2\text{C}=\text{O})_n$ (*), cet *oxy-chlorure triméthylénique* correspond exactement à l'*oxy-chlorure triplombique* qui constitue l'espèce minérale désignée sous le nom de *mendipite*



Quant au dérivé *tétraméthylénique* $(\text{CH}_2)_4\text{O}_3\text{Cl}_2$, on

(*) Dans les poly-oxyméthylènes $(\text{H}_2\text{C}=\text{O})_n$ existe, selon toute vraisemblance, du *tri-oxyméthylène* $\text{H}_2\text{C} < \begin{array}{c} \text{O} - \text{CH}_2 \\ \text{O} - \text{CH}_2 \end{array} > \text{O}$; à l'inspection de cette formule, on aperçoit de suite que le dérivé $\text{H}_2\text{C} < \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH}_2\text{Cl} \end{array}$ doit être le produit principal de l'action de PCl_3 sur ce composé polymère. L'action des chlorures et bromures du phosphore, ainsi que de POCl_3 et POBr_3 sur $(\text{H}_2\text{C}=\text{O})_n$, mérite d'être reprise et examinée d'une manière approfondie. Dans ma note de 1900 sur cet objet (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, p. 48), j'ai eu surtout en vue de transformer $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ en CH_2Cl_2 et CH_2Br_2 .

peut le comparer à cet *oxy-chlorure de plomb* $\text{Pb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, désigné sous le nom de *jaune minéral* ou de *jaune de Cassel*.



A côté des *chlorures méthyléniques, simples ou basiques*, se rangent des *acétates correspondants*, composés volatilisables aussi, et que l'on peut rapprocher de divers *acétates métalliques*.

Voici les séries des *chlorures* et des *acétates* avec leurs points d'ébullition respectifs (*) :

		Différence.	
$\text{H}_2\text{C} < \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	Éb. 42°	128°	$\text{H}_2\text{C} < \begin{array}{c} \text{O.CO.CH}_3 \\ \text{O.CO.CH}_3 \end{array}$ Éb. 170°
$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} - \text{Cl} \\ > \text{O} \end{array}$	Éb. 105°	25°	$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} - \text{O.CO.CH}_3 \\ > \text{O} \end{array}$
$\text{H}_2\text{C} - \text{Cl}$		103°	$\text{H}_2\text{C} - \text{O.CO.CH}_3$
		63°	
$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} - \text{Cl} \\ > \text{O} \end{array}$		64°	$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} - \text{O.CO.CH}_3 \\ > \text{O} \end{array}$
$\text{H}_2\text{C} > \text{O}$	Éb. 166°	24°	$\text{H}_2\text{C} > \text{O}$
$\text{H}_2\text{C} > \text{O}$		79°	$\text{H}_2\text{C} > \text{O}$
$\text{H}_2\text{C} - \text{Cl}$			$\text{H}_2\text{C} - \text{O.CO.CH}_3$
			Éb. 245°
			38°
			37°

On aperçoit de suite, à l'inspection de ce tableau,

(*) Sous la pression ordinaire.

combien est régulière la différence de volatilité entre les *chlorures* et les *acétates* correspondants. J'attire particulièrement l'attention sur la différence d'élévation dans le point d'ébullition que l'addition de $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$, groupement *oxyméthylénique*, détermine dans ces deux groupes de composés.

La série *mixte* des *chloro-acétates méthyléniques* $(\text{CH}_2)_n - \text{O}_{n-1}\text{Cl}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ n'est représentée, jusqu'ici, que par le premier de ces termes : le *chloro-acétate mono-méthylénique* $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{Cl}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ éb. 115° .

Les *chloro-acétates poly-méthyléniques*, comme d'autres composés mixtes, paraissent ne pouvoir être volatilisés comme tels, soit qu'ils se dédoublent dans les deux simples correspondants, soit qu'ils perdent de l'oxyde de méthylène (*). Cette lacune, dans la série des composés polyméthyléniques, est à regretter : il eût été intéressant de constater quelle élévation dans le point d'ébullition détermine l'addition successive de $\text{H}_2\text{C} - \text{O}$ au chloro-acétate primordial $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)$.

On voit, par tout cela, que les dérivés méthyléniques se rattachent de la manière la plus naturelle aux combinaisons métalliques proprement dites, qu'elles aident à interpréter et à comprendre. Dans le vaste empire du carbone, les composés méthyléniques constituent une des régions les plus fécondes et les plus intéressantes à explorer, et, puisqu'elle en occupe l'entrée, des plus faciles à aborder et des plus importantes au point de vue général. Son étude est loin d'être épuisée, et j'engage M. Descudé,

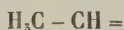
(*) Voir DESCUDÉ, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 4 (avril), 1906.

qui s'y est établi depuis longtemps déjà, à s'y maintenir avec persévérance; et pour cela, il lui sera nécessaire d'user tout à la fois de prudence et de courage, car des recherches expérimentales où intervient continuellement le méthanal sont pénibles et malsaines à certains égards. J'ai la confiante certitude que les succès qui ont couronné ses efforts dans le passé ne lui manqueront pas dans l'avenir.

§ III. — *Dérivés éthylidéniques.*

Je ne puis abandonner cet objet sans m'arrêter un instant, avant de terminer, aux composés *éthylidéniques* $C_2H_5 =$.

Les composés éthylidéniques sont les composés méthyléniques mono-méthylés

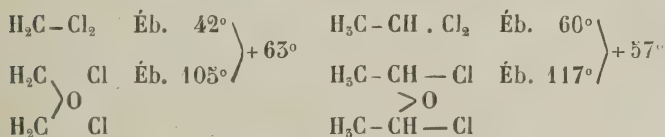


et la série s'en développe d'une manière parallèle, avec des différences atténuées entre les points d'ébullition des composés correspondants.

Ces différences sont de valeur variable, car la *méthylation* du groupement $H_2C =$ détermine une élévation dans le point d'ébullition du dérivé méthylénique diverse suivant la nature et le poids moléculaire du radical ou des radicaux auxquels est associé $H_2C <$.

Mais la série des dérivés *éthylidéniques* est bien moins riche que celle des dérivés *méthyléniques*. Il serait opportun de la compléter; j'estime qu'il y a là un sujet de recherches intéressantes et d'un succès assuré. Les dérivés *poly-éthylidéniques* manquent aujourd'hui totalement, sauf un seul, l'*oxy-chlorure d'éthylidène*. Il est bien

remarquable que l'addition d'une molécule d'*aldéhyde* $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{O}$ à la molécule du *chlorure éthylidénique* détermine une élévation dans le point d'ébullition du même ordre, — si l'on tient compte de la différence des poids moléculaires — que celle de l'addition d'une molécule de *méthanal* $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$ au chlorure de méthylène.



Cette concordance démontre l'équivalence de ces deux ordres de composés et fait présager le succès de recherches entreprises dans le but de compléter la série des dérivés *poly-éthylidéniques*.

Parmi les dérivés *éthylidéniques*, il en est un dont l'existence mérite d'être rappelée à l'occasion de la question que j'ai dû toucher plus haut de l'*ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans l'oxyde de méthyle et le méthylal*.

C'est l'*éther mono-chloré secondaire* $\text{CH}_3 - \text{CHCl} (\text{O} . \text{CH}_2 . \text{CH}_3)$ éb. 97-98°. La nature de ce composé ne prête à aucun doute, car il est le produit de l'*éthérification chlorhydrique* du *glycol éthylidénique oxy-éthylé* $\text{CH}_3 . \text{CH} < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, — en réalité de l'action de HCl sur $\text{CH}_3 . \text{CH} = \text{O} + (\text{HO})\text{C}_2\text{H}_5$ en quantités équimoléculaires. — Or, la formation de ce composé, d'ordre secondaire $\text{HC}^1 - \text{Cl}$, représente la première phase de l'action substituante directe du chlore sur l'*éther ordinaire* $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 . \text{O} . \text{CH}_2 - \text{CH}_3$. Cela est conforme aux habitudes substituantes de cet élément. Mais la suite de son action se présente sous

un autre aspect. Il se forme ultérieurement, non le dérivé correspondant du second radical *éthyle*, c'est-à-dire l'*éther bi-chloré bi-secondaire symétrique* $\text{H}_3\text{C} - \text{CHCl} - \text{O} - \text{CHCl} - \text{CH}_3$ dont il a été question plus haut (*), ou son isomère $\text{CH}_3 - \text{CCl}_2 - (\text{O} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_3)$, mais l'*éther bi-chloré primaire et secondaire* $\text{ClCH}_2 - \text{CHCl} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$. éb. 145° , produit dont la structure est bien établie par la nature de ses dérivés aussi bien que par son mode de formation, par la réaction de HCl gaz sur l'*aldéhyde monochlorée* $\text{ClCH}_2 - \text{CH} = \text{O}$ en présence de l'alcool $\text{H}_3\text{C}_2 \cdot \text{OH}$. On voit que l'action substituante du chlore s'est concentrée sur un seul des deux groupements $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$ et qu'en présence du système $\text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_2$, le chlore



a exercé son action sur le groupement CH_3 et non exclusivement en un seul point, sur $-\text{CH}_2 \cdot \text{O}$. Cette disposition rappelle ce qui se passe lors de la réaction du chlore sur l'oxyde de méthyle mono-chloré $\text{H}_3\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}$, où il se forme de l'*oxyde de méthyle bi-chloré symétrique* $\text{ClCH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}$ éb. 105° , comme l'a constaté directement M. De Sonay et après lui Litterscheid (**), comme cela résultait d'ailleurs des expériences anciennes de Regnault.

Le temps, avec les faits nouveaux qu'il amène, mettra, on peut en avoir le confiant espoir, les chimistes à même de s'orienter dans cette question, qui intéresse la pratique autant que la théorie.

(*) Produit de l'action de HCl gaz sur l'aldéhyde $\text{H}_3\text{C} - \text{CH} = \text{O}$.

(**) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCCXXX, p. 115 (année 1903).

Résultats scientifiques de la rupture d'une digue de l'Escaut près de Thielrode, sur le territoire de Tamise ; par Michel Mourlon, membre de l'Académie.

La marée extraordinaire du 12 mars de cette année, 1906, a produit de tels désastres dans le bassin de l'Escaut que l'on serait presque tenté de se demander si elle ne fournit pas l'indice de quelque nouvelle phase géologique succédant à celles que notre savant collègue, M. Rutot, a décrites et figurées par de saisissants panneaux qui ont été fort remarqués jadis à la Section des sciences de l'Exposition de Bruxelles, en 1897, et qui sont bien mis en évidence aujourd'hui dans l'une des salles du Service géologique, au Palais du Cinquante-naire.

Ils montrent, d'après la géologie et l'histoire, la région couverte par la mer, tout le long du littoral belge :

1° A l'époque de la conquête des Gaules par Jules César, 50 ans avant J.-C. (Époque des tourbières.)

2° Vers la fin du IV^e siècle. (Immersion maximum de la plaine maritime sous les eaux de la mer.)

3° Vers l'an 1000. (Immersion ne différant pas sensiblement de ce qu'elle est aujourd'hui.)

4° Vers l'an 1250. (Nouvelle immersion s'étendant jusque près de Bruges.)

Ces différentes phases par où notre littoral a passé durant la période historique correspondent à la succession des couches relativement récentes de tourbe, de sables et d'argiles poldériennes, telle qu'elle résulte de nos levés et qu'elle se trouve consignée dans la légende

de nos cartes sur lesquelles chaque groupe de ces couches modernes est délimité par une teinte spéciale.

C'est ainsi que pour ce qui concerne la partie des levés de la Basse-Belgique qui m'incombèrent personnellement, j'ai été amené à montrer, par de nombreux sondages, que les dépôts de la plaine maritime se sont étendus sous les alluvions modernes, jusque près de l'embouchure de la Durme et de l'Escaut. Or c'est précisément à peu de distance au Nord-Est de la limite occidentale de ces dépôts, dans cette direction, et par conséquent en plein dans ceux-ci, si mes levés sont exacts, que s'est produite la rupture de la digue dont les résultats font l'objet de la présente communication.

Si l'action dévastatrice de la crue de l'Escaut a été horriblement néfaste pour les malheureux riverains et souvent ruineuse pour les détenteurs de ces fécondes terres d'alluvion recouvertes à présent d'un dépôt d'inondation qui n'a rien de commun avec ceux si fertiles provenant des débordements périodiques tant désirés de certains fleuves, tels que le Nil, par exemple, elle aura permis, au moins, d'enregistrer quelques faits nouveaux.

D'après ce que m'a affirmé un témoin oculaire, c'est dans la soirée du 12 mars, vers 5 heures de l'après-midi, que les eaux ont commencé à déferler au-dessus de la digue sur environ trois quarts de lieue de longueur; habituellement elles montent de 5 mètres à chaque marée, mais ce jour-là ce fut de 7 mètres.

A un moment donné, les eaux ont traversé la digue en se creusant une conduite circulaire dirigée un peu obliquement de bas en haut.

Celle-ci, ayant commencé avec les dimensions d'une galerie de taupinière, finit, en s'agrandissant, par occa-

sionner, dans la nuit du 12 au 13, la rupture de la digue, d'abord sur une vingtaine de mètres, puis sur une longueur plus grande à chaque marée, pour atteindre finalement près de 100 mètres.

C'est ainsi que l'écluse la plus au sud de la wateringue ou polder appelé « den Esch », construite en 1806, et dont la partie du côté de l'Escaut avait seule été emportée, ne disparut complètement que le 7 avril à 5 heures du soir.

Les eaux, en se précipitant par la brèche, creusèrent un gouffre d'au moins 15 mètres de profondeur, et cela sur une étendue d'environ un demi-hectare, en amenant à la surface des documents d'un véritable intérêt scientifique.

Ce sont principalement d'énormes amas de tourbe ainsi que des sables et des ossements qui ont été lancés de l'intérieur du gouffre jusqu'à 25 mètres au delà de la digue, vers l'intérieur du polder, sur les prairies appartenant à M. de Kerchove-Lippens.

Lors de ma première visite, le 29 mars, c'était à marée basse, et l'on voyait émerger en maints endroits les amas de tourbe qui, à distance, donnaient l'impression d'énormes pachydermes dont la partie dorsale se fût élevée au-dessus des eaux.

Cette tourbe est précisément celle dont l'existence est renseignée sur ma feuille de Saint-Nicolas-Tamise comme atteignant parfois plus de 3 mètres d'épaisseur et comme étant du même âge que celle du temps de César qui atteint fréquemment 5 mètres d'épaisseur sur le littoral et y est recouverte de sables et d'argiles des polders, dont l'existence se trouve également décelée par mes sondages sur la feuille en question.

Mais le fait le plus intéressant, c'est que parmi les ossements dont il vient d'être fait mention, se trouvent des débris de Mammouth, venant ainsi confirmer ce qu'avait annoncé un journal de la capitale (1) dans un articulet auquel je dois d'avoir eu l'attention appelée sur cette importante découverte et de m'être rendu sur les lieux en compagnie de M. G. Willemsen, le distingué président du Cercle archéologique du Pays de Waes.

Ce digne émule de feu le Dr Van Raemdonck, de Saint-Nicolas, et l'auteur de travaux historiques ainsi que d'une étude en collaboration avec M. L. De Pauw, intitulée : *La sépulture néolithique de la Tête de Flandre* (2), voulut bien me mettre en rapport avec un industriel de Thielrode, M. Victor Lapage, chez qui se trouvent les ossements sauvés par lui d'une destruction certaine.

Ces ossements sont dans un parfait état de conservation et ne constituent pas, comme on l'avait annoncé, un squelette de Mammouth, mais un véritable ossuaire dans lequel M. De Pauw, dont le nom est si intimement lié à toutes les découvertes et restaurations de nos vertébrés fossiles, a reconnu les représentants de plusieurs espèces de mammifères dont voici le relevé :

Elephas primigenius ou Mammouth, représenté par la partie antérieure d'une mâchoire inférieure, une tête d'humérus et l'apophyse épineuse de la première vertèbre dorsale;

Rhinoceros tichorinus, avec une côte droite, une omoplate gauche, moitié du bassin côté droit; la largeur de

(1) *Le Soir* du 24 mars 1906.

(2) *Annales du Cercle archéologique du Pays de Waes*, t. XXIII, livr. 1.

l'ilion est de 0^m55 et la hauteur de l'ilion à l'ischion est de 0^m67;

Equus caballus, représenté par deux côtes et un métacarpien droit.

Il est bien certain que ces débris fossiles ne représentent qu'une infime partie de l'ossuaire dont il est à espérer que l'on trouvera le complément lorsque les eaux se seront retirées. Mais, quoi qu'il en soit, ce que l'on en possède suffit pour mettre hors de doute que le terrain quaternaire campinien caractérisé par la faune du Mammoth se trouve *in situ* en profondeur.

Or la Carte géologique montre que sous la tourbe, qui est surmontée parfois d'une argile que j'ai assimilée à l'argile des polders (*alp1*), se trouve le sable quaternaire flandrien dont le gravier de base ne saurait, en aucun cas, être considéré comme le gisement des ossements de l'âge du Mammoth, puisqu'il faudrait pour cela que ceux-ci eussent été enlevés à des dépôts plus anciens, ce que leur bon état de conservation ne permet pas de supposer, étant donné qu'ils ne sont pas roulés et que la côte assez fragile du Rhinocéros est à arêtes vives.

Mais un sondage que je fis pratiquer en 1894 et qui se trouve renseigné, sur la Carte, à l'est de Thielrode, sur la rive droite de l'Escaut, et un peu au sud de Rupelmonde, au hameau de Wintham, a rencontré, sous 6 mètres de sable flandrien (*q4*), une couche assez épaisse de sable quartzeux, grossier, graveleux, légèrement glauconifère, avec petits cailloux disséminés dans la masse et qui m'a toujours vivement préoccupé.

Elle sépare le sable tertiaire oligocène rupélien sous-jacent du sable flandrien dont elle a été considérée, jusqu'ici, comme constituant le gravier de base (*q4m*),

alors que c'est la seule couche d'où peuvent provenir les ossements qui permettent ainsi de lui assigner son véritable âge géologique en la classant dans le Quaternaire inférieur campinien (*q2m*).

Il est à remarquer, du reste, que l'on retrouve encore dans les interstices des fractures de quelques ossements, des grains de sable, très quartzeux, et de petits cailloux identiques à ceux de la couche en question.

Ainsi donc se trouve bien établi que la rupture de la digue de l'Escaut, près de Thielrode, a donné naissance, par l'affouillement des couches tourbeuses, sableuses et à ossements du fond de la vallée, à un de ces gouffres désignés dans le pays sous le nom de « wiel », ou roue comme il s'en est formé en plus d'un endroit, m'assure-t-on, et notamment à Moerseke, près de Termonde, où la cavité creusée a atteint une profondeur encore plus considérable, évaluée à 17 mètres.

Les couches provenant de ces gouffres, qui forment maintenant un nouveau dépôt à la surface des prairies avoisinantes et qu'il faudra distinguer, par la suite, sur la Carte, des couches en place, ont fourni par le dernier formé, du polder « den Esch », qui vient d'occasionner un déplacement de terrain évalué à 55,000 mètres cubes, une donnée scientifique nouvelle en démontrant l'existence, non encore précisée dans la région, des dépôts de l'âge du Mammouth, tout en montrant le bien fondé de l'interprétation des levés de la Carte renseignant dans la même région le prolongement des dépôts de notre plaine maritime.

Sur les écarts entre la courbe calculée et la courbe observée à l'ergographe; par M^{lle} J. Ioteyko, docteur en médecine, chef des travaux au laboratoire de psycho-physiologie de l'Université de Bruxelles, présidente de la Société belge de neurologie.

Dans mon mémoire : *Les lois de l'ergographie. Étude physiologique et mathématique* (1), je faisais connaître l'équation de la courbe de fatigue chez l'homme, trouvée par Ch. Henry et par moi (2), ainsi que toutes les conséquences physiologiques que comportait cette étude.

Ce mémoire était le produit de longues recherches expérimentales et mathématiques, et vu l'importance et la nouveauté du sujet, je suis entrée dans de longues considérations, pour rendre intelligible le procédé aux physiologistes, sans toutefois lui faire perdre quoi que ce soit de sa rigueur mathématique. Cette façon d'agir avait quelques inconvénients. D'une part, les biologistes ne sont guère accoutumés aux méthodes mathématiques, bien que, depuis quelque temps, les études biologiques hérissées de formules mathématiques ne soient plus une exception. D'autre part, je risquais aussi de m'attirer la réprobation des mathématiciens, car pour beaucoup de

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 5, pp. 557-726, 1904.

(2) CH. HENRY et J. IOTEYKO, *Sur l'équation générale des courbes de fatigue*. (COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE PARIS, 24 août 1904.)

ceux qui s'occupent de mathématiques pures, toute application paraît illégitime. Enfin, je pouvais aussi m'attendre à éveiller le mécontentement de ceux de mes collègues qui, en travaillant dans des domaines rapprochés du mien, étaient arrivés à des conceptions théoriques contraires à celles que j'énonçais, et qui auraient pu se trouver lésés par le cachet de certitude que donnait à mes idées la vérification mathématique.

Heureusement, aucune de ces prévisions ne s'est réalisée. La seconde édition de mon mémoire qui vient de paraître (1), avec l'assentiment de l'Académie, témoigne de l'intérêt qu'il a suscité.

Mais bien que très complet, il n'a pu répondre d'avance à toutes les objections possibles. Aussi ai-je reçu de nombreuses remarques, verbales ou écrites, des demandes de renseignements émanant de physiologistes, désireux de comprendre le degré de légitimité de la méthode mathématique, qui est à la base même de l'équation; car les conséquences physiologiques en sont tellement importantes, qu'avant de les admettre il est indispensable de s'éclairer quant au point de départ. J'ai reçu aussi un travail imprimé de Bortolotti avec des critiques.

Dans le présent article, je me propose de répondre à toutes ces remarques et objections, c'est-à-dire de développer plusieurs points qui n'ont pas été suffisamment expliqués dans mon mémoire. Il ne sera pas ici question des procédés de calcul des paramètres; j'ai suffisamment insisté sur ces procédés de calcul, assez laborieux mais essentiellement faciles, car ils n'exigent que la résolution de trois équations du premier degré, et qui d'ailleurs

(1) Prof^r DOUMER, *Annales d'électrobiologie*. Lille, 1905.

peuvent être faits par des spécialistes. Il ne sera pas non plus parlé des procédés physiologiques qu'on peut recommander pour obtenir des courbes ergographiques dans les meilleures conditions possible. Je me contenterai de rappeler que j'ai eu constamment recours à l'ergographe de Mosso, qui, malgré ses imperfections, présente un grand avantage sur les modèles d'ergographes récemment proposés.

Seule la question de méthode qui a permis de tirer l'équation sera abordée ici. Le problème se pose de la façon suivante : Si l'on prenait la courbe brute, telle qu'elle est donnée par l'inscription même du phénomène de fatigue (dite « courbe observée »), on ne pourrait en tirer l'équation. A cet effet, il faut substituer à la courbe observée une espèce de moyenne (« courbe calculée »), qui est régularisée, et qui présente les éléments nécessaires pour poser une équation. L'équation est donc calculée d'après les ordonnées de la courbe tracée mathématiquement. Jusqu'à quel point cette méthode de régularisation est-elle légitime? quels sont les écarts entre la courbe observée et la courbe calculée? En régularisant la courbe, ne commet-on pas quelque chose d'arbitraire, qui efface beaucoup d'éléments physiologiques sous prétexte de trouver une loi générale? C'est à cette question que je vais répondre, car elle est le point autour duquel gravitent toutes les objections qu'on a bien voulu me faire.

La méthode générale qui permet de substituer la courbe calculée à la courbe observée a reçu en mathématiques le nom d'*interpolation*. Elle a pour objet la construction d'une formule empirique, propre à représenter exactement les résultats d'expériences faites et à donner appro-

ximativement ceux qui correspondraient aux cas intermédiaires non observés directement.

En ce qui concerne les courbes ergographiques, les cas intermédiaires non observés n'existent pas, car la courbe est constituée par les contractions rythmiques du doigt médius se suivant de deux en deux secondes. Il n'y a aucun intérêt à prolonger la courbe théoriquement au-dessous de l'axe des x . On admet que le travail est nul au temps T (fin de la courbe). Si l'on avait voulu représenter un effort *très faible* se prolongeant *indéfiniment*, on aurait pu le faire en modifiant l'équation, mais cela n'aurait aucun intérêt pratique et la compliquerait. Les courbes s'arrêtent quand le travail est impossible au muscle. La courbe calculée commence et finit aux mêmes points que la courbe observée.

En second lieu, on sait, en mathématiques, que la forme analytique de la fonction à l'aide de laquelle on se propose de représenter approximativement la marche de la variable continue dont on veut exprimer une valeur quelconque, est toujours plus ou moins arbitraire; aussi trouve-t-on souvent un grand nombre de formules interpolatives pour représenter la loi d'un même phénomène: mais le choix, loin d'être indifférent, doit, au contraire, toujours être éclairé par une discussion approfondie où la sagacité aura à jouer le principal rôle.

Quand il s'agit d'une application à la physiologie, l'interpolation devra être guidée par les idées physiologiques. Cela revient à dire que, parmi les nombreuses formules proposées par le mathématicien, le physiologiste choisira celle qui présentera un intérêt pour la physiologie. Et, son choix fait, il demandera à l'expérience la sanction des faits. C'est ainsi que j'ai procédé,

et toutes les expériences de vérification et de contrôle n'ont fait qu'affirmer le bien fondé du choix de la formule et le bien fondé de l'interprétation physiologique des paramètres.

En étudiant attentivement les écarts entre la courbe observée et la courbe calculée à l'ergographe, on voit que ces écarts doivent être envisagés à deux points de vue :

A. Les uns tiennent aux irrégularités des courbes. Prenons comme exemple les figures 5 et 6, planche III de mon mémoire (courbes de Gérard). La courbe calculée suit exactement les contours de la courbe observée, mais elle ne tient pas compte des irrégularités de cette dernière, c'est-à-dire des petits rehaussements et abaissements continuels qu'on observe dans la courbe.

On peut se demander s'il est légitime d'agir ainsi et si en supprimant les soi-disant irrégularités on ne supprime pas quelque chose de physiologique. Pour répondre, il faut envisager deux espèces d'irrégularités :

1° Les irrégularités qui sont dues simplement au manque d'exercice de la part du sujet ou à sa mauvaise technique. Elles diminuent au bout d'un certain temps d'exercice, c'est-à-dire qu'avec l'entraînement la courbe se régularise et se rapproche de la courbe calculée. Ce fait a été constaté bien des fois. Le mathématicien est donc en droit de négliger ces irrégularités, car elles tiennent à la façon défectueuse de contracter le doigt, à l'intensité variable de l'effort nerveux. Appelons ces irrégularités « accidentelles ».

2° Les irrégularités qui ne disparaissent pas par l'exercice et qui présentent un caractère constant, sou-

vent même individuel (c'est-à-dire que chez la même personne elles apparaissent toujours au même endroit de la courbe). La raison de ces irrégularités nous reste inconnue, mais il est certain qu'elles présentent un phénomène physiologique.

Le mathématicien peut-il tenir compte de ces irrégularités que nous appellerons « physiologiques » ? La chose est impossible dans le cas du calcul d'une *loi générale*. Cela ne veut nullement dire que ces irrégularités soient considérées comme négligeables; la formule mathématique ne doit pas nécessairement exclure l'étude des phénomènes graphiques très particuliers qui se présentent à l'inspection, mais qui ne peuvent (du moins pour le moment) être calculés mathématiquement. Elles ne sont abordables que par les méthodes physiologiques. Et c'est même grâce à cette circonstance qu'on laisse dans l'ombre les oscillations des courbes, qu'il est possible d'arriver à une loi mathématique générale. C'est parce qu'ils sont trop préoccupés des lois particulières, et ne peuvent en faire abstraction même pour un court instant, que tant de biologistes n'arrivent pas à trouver la loi générale des phénomènes qu'ils étudient. Il est donc indispensable, dans mon cas, de faire abstraction des oscillations des courbes, même si ces oscillations présentent des phénomènes naturels.

Prenons d'autres exemples. Quand il s'agit d'étudier le poids des plantes en fonction de l'âge, comme dans les expériences de M^{lle} Stefanowska, on pourrait se heurter à quelques objections de la part des botanistes. Ils diraient peut-être que le poids des végétaux est tellement troublé par les variations hygrométriques, thermométriques et barométriques de l'atmosphère, que la

courbe obtenue est visiblement faussée par ces variations. L'expérience a montré que ces prévisions n'étaient nullement justifiées ; les perturbations en question existent, mais elles ne peuvent fausser le résultat général. En d'autres termes, l'ascension du poids due à la croissance est tellement considérable que les légères oscillations, diurnes ou autres, ne peuvent masquer la loi générale de la croissance. Rien n'empêche d'ailleurs le biologiste d'étudier ces oscillations et de leur accorder toute son attention. Mais celui qui ne pourrait en faire abstraction ne réussirait jamais à trouver la loi générale.

On peut dire pareillement que le phénomène de fatigue est tellement important que les légères oscillations qui se trouvent sur la courbe ne peuvent, en aucun cas, en modifier le caractère général. Et même, déjà au début des études ergographiques, le nom de *courbe de fatigue* a été donné au profil de la courbe.

La méthode de l'interpolation a d'ailleurs été adoptée dans les sciences physiques, et nous lui devons la découverte des lois générales. En astronomie, si les observations de Tycho-Brahé avaient été plus rigoureuses, Kepler n'aurait pas interpolé par des ellipses, et il est certain que Newton n'aurait pu vérifier son hypothèse sur la gravitation. Et pourtant les perturbations observées sont bien réelles, mais ne sont pas des erreurs. C'est en faisant abstraction de ces perturbations que Kepler a pu construire l'ellipse. Il dit à ce propos : « Si la méthode est difficile, il serait bien plus difficile encore de faire cette recherche sans méthode. » Même malgré les progrès de l'astronomie, les lois de Kepler restent comme la meilleure des approximations.

B. *Les autres ne tiennent pas aux irregularités des courbes.* Jusqu'à présent, tout ce que je viens de dire ne laisse rien à désirer au point de vue de la clarté, et l'esprit du physiologiste, désireux de trouver de nouvelles voies d'investigations, doit se déclarer satisfait. Il faudra maintenant m'occuper d'un nouveau genre d'écarts, lequel, au point de vue mathématique, se confond avec le premier, mais qui au point de vue physiologique est quelque chose d'essentiellement différent. Jusqu'à présent j'ai parlé des cas où l'interpolation paraissait très légitime, et il reste à m'occuper des *cas extrêmes* de l'interpolation, ce qui a une importance énorme au point de vue des phénomènes observés et de la validité de la méthode.

Le problème général de l'interpolation est celui-ci : Étant données un certain nombre de valeurs de x , c'est-à-dire des temps, et un certain nombre de y , c'est-à-dire des hauteurs de soulèvement (dans les cas d'ergographie), trouver la relation qui permette de tirer des x les valeurs des y donnés et toutes les valeurs intermédiaires. On admet que toutes les ordonnées sont affectées d'une certaine perturbation. On cherche la courbe-enveloppe (dite courbe de sentiment) qui donne le moins d'écarts possible par rapport à une forme régulière et qui se rapproche le plus des points d'observation. On est conduit dans ces cas à abaisser certaines ordonnées et à en élever d'autres. Mais cette courbe n'est pas arbitraire ; il y a des règles qui permettent de démontrer que telle courbe sera la plus probable. Pour tracer la courbe de sentiment, il faut s'écarter dans deux sens opposés et substituer une moyenne pour arriver à un écart moyen aussi petit que possible. Il faut laisser à droite et à gauche de la courbe

calculée des aires égales. Il faudrait que la somme des nombres des écarts positifs fût égale à la somme des écarts négatifs. Et les écarts, soit positifs, soit négatifs, devraient, à mesure qu'ils augmentent en valeur absolue, être représentés par une loi de fréquence allant sans cesse en diminuant et exprimable par une formule mathématique.

L'interpolation doit être maniée avec beaucoup de précautions ; elle doit être guidée par les idées physiologiques.

La nécessité de laisser à droite et à gauche de la courbe des aires égales, afin de réduire autant que possible l'*écart moyen*, fait que l'*écart absolu* entre la courbe observée et la courbe calculée est parfois très considérable et peut même mener à une *modification de la forme de la courbe*. C'est pour cette raison que j'ai rangé dans une rubrique spéciale ce genre d'écarts. Dans les écarts de la première catégorie, l'allure générale de la courbe est conservée ; dans les écarts de la deuxième catégorie, la forme de la courbe peut être plus ou moins modifiée. Je vais essayer tout à l'heure de justifier même ce genre d'écarts dans quelques cas exceptionnels. Mais je me hâte de dire que l'interpolation, qui, pour arriver à ses fins, va jusqu'à changer la forme de la courbe, est extrêmement fâcheuse et peut même présenter un réel danger. C'est pourquoi (ainsi que je l'ai fait remarquer) elle doit être maniée avec beaucoup de précautions.

Pour justifier l'interpolation, il faut prendre en considération les points suivants :

Premièrement, il ne faut pas perdre de vue que c'est une méthode qui a fait faire aux sciences exactes des progrès immenses. Même si on ne la considérait que

comme devant fournir des résultats hypothétiques, elle est, néanmoins, extrêmement utile, car elle ouvre des horizons nouveaux et peut d'ailleurs, dans beaucoup de cas, être vérifiée par l'expérimentation (comme, par exemple, en ergographie).

En second lieu, l'interpolation que j'ai appelée *extrême* (c'est-à-dire avec changement dans la forme de la courbe) n'est légitime, à mon avis, que dans les cas seulement où la grande majorité des courbes d'un phénomène ne nécessite pas une interpolation extrême, et celle-ci ne devrait être appliquée qu'à un nombre très restreint de courbes. Si nous ne devons jamais généraliser, nous risquerions fort de passer à côté des lois naturelles, sans même jamais soupçonner leur existence. Il est donc permis, et même la logique scientifique l'exige, de considérer comme *loi* le phénomène qui se répète avec grande fréquence, et de considérer comme des *exceptions*, dont on ne comprend pas la raison pour le moment, comme des formes aberrantes ou non réussies ou troublées, les phénomènes qu'on voit apparaître avec une fréquence beaucoup moindre. S'ils sont physiologiques, il est certain qu'on arrivera un jour à les comprendre, et peut-être même pourront-ils jeter quelque lumière sur les phénomènes de premier ordre. Mais, en attendant, il faut soit les *éliminer*, soit les *englober* dans une loi commune. Autrement, toute tentative d'explication serait vaine.

Ceci me conduit à examiner quelques courbes qui sont légèrement faussées par l'interpolation; ce sont les ergogrammes-Dalebroux (planche IV, *Les lois de l'ergographie*). Mais ces courbes ne peuvent en aucun cas être ramenées à des droites. Les pseudo-droites sont très fréquentes dans tous les domaines, mais les vraies droites

sont rares. Même les lois de la physique, exprimées par des droites, ne sont vraies que dans des conditions très limitées. La droite est tout ce qu'il y a de plus trompeur; on la trouve toujours entre certaines limites, mais on ne la trouve presque jamais dans l'évolution complète d'un phénomène. Au contraire, dans l'étude des lois naturelles, on s'aperçoit que la proportionnalité directe n'existe presque jamais. La réaction, qui était très vive au début, subit un amortissement, soit en fonction du temps, soit en fonction de l'intensité de l'excitant. La loi de Fechner-Weber, qui se retrouve maintenant dans tous les domaines, est le type des réactions. L'amortissement graduel du phénomène est considéré comme une espèce de protection, de fatigue salubre, destinée à empêcher l'excès d'excitation. Graphiquement, les pseudo-droites se ramènent presque toujours à des hyperboles, à des paraboles ou à d'autres formes.

Les courbes Dalebroux ne sont pas des droites. La droite peut s'appliquer pour une partie de la courbe, et il faudrait une seconde et même une troisième droite pour les autres parties de la courbe. Ne perdons pas aussi de vue que, du moment que nous avons admis le principe de l'interpolation, la parabole est légitime, car elle donne la possibilité de faire des écarts en sens inverse, ce qui est impossible avec une droite. La droite est rigide, la parabole est plastique. C'est là précisément le côté merveilleux et en même temps le danger de l'interpolation.

La preuve qu'il est difficile d'obtenir de vraies droites, c'est que la formule de Kronecker pour la grenouille n'est pas en réalité une droite (voir page 43 de mon mémoire). Elle se rapproche beaucoup d'une droite

ayant les paramètres a et b très petits. Pratiquement on peut la considérer comme une droite.

La figure 10 (planche IV) est surtout changée par l'interpolation, mais on ne peut dire qu'elle a une allure inverse. Si elle avait une allure inverse de celle de la courbe observée, elle devrait être en S italique. Elle aurait alors deux points d'inflexion, et dans ce cas l'équation n'aurait pu être calculée, car il y aurait à introduire un nouveau terme dans l'équation (voir page 25 de mon mémoire).

Les courbes Dalebroux ne rentrent donc ni dans la catégorie des lignes droites ni dans celles qui présentent deux points d'inflexion. Or, si j'insiste sur ces particularités, ce n'est pas parce que l'intérêt de la formule l'exige. Il ne faut pas perdre de vue que l'équation trouvée par Ch. Henry et J. Ioteyko ne s'applique qu'aux courbes à un point d'inflexion, qui constituent l'immense majorité, et que les lignes droites de même que les courbes à deux points d'inflexion ont été éliminées d'emblée. Si nous avions pris en considération ces formes exceptionnelles, nous n'aurions pu rien expliquer, alors que la formule trouvée s'applique on ne peut mieux à l'immense majorité des courbes et se vérifie expérimentalement.

Si donc les courbes Dalebroux étaient des courbes à deux points d'inflexion ou des droites, on les aurait tout simplement écartées. Si on les a conservées, c'est parce qu'elles rentraient dans la formule générale, malgré leurs imperfections, car, il faut bien le dire, la perturbation apportée aux courbes était due principalement à une technique insuffisante. En publiant les graphiques qui illustrent mon mémoire, je ne pouvais pas choisir unique-

ment les courbes le mieux réussies, car il fallait représenter par des courbes les différentes catégories de phénomènes étudiés (alcool, anémie, sucre, caféine, fatigue rémanente, etc.).

Comme les perturbations telles qu'on les voit sur les courbes Dalebroux sont des exceptions et que dans les innombrables courbes non publiées l'écart absolu est réduit au minimum, et que souvent la courbe calculée se confond avec la courbe observée, j'ai trouvé que la formule générale ressortait très bien et qu'elle nous donnait la clef de l'ergographie tout entière.

Il me reste à répondre aux objections de Bortolotti (1). Il part de l'observation brute, trouve qu'il y a des sinuosités dans la courbe et estime plus logique de prendre pour point de départ la série de Fourier, qui permet d'interpoler les fonctions périodiques. Mais ce serait extrêmement compliqué et l'on n'arriverait à aucun résultat au point de vue physiologique. On ne peut pas prendre l'ergogramme comme quelque chose d'absolu; calculer toutes les irrégularités serait faire une besogne ridicule au point de vue pratique.

Une autre objection de Bortolotti trahit un parti-pris évident. Il suppose que la courbe de sentiment a été trouvée d'avance pour vérifier les prémisses. L'auteur, n'étant pas physiologiste, n'est pas en mesure de comprendre qu'il est impossible de trouver d'avance une courbe de sentiment pour vérifier des prémisses aussi délicates que l'interprétation des paramètres. La courbe de sentiment est tracée dans tous les cas particuliers,

(1) E. BORTOLOTTI, *Le leggi della Ergografia*. (ATTI DELLA SOCIETA DEI NATURALISTI E MATEMATICI DI MODENA, série IV. vol. VII, 1905.

aussi bien pour les expériences déjà publiées que pour celles qui sont en voie d'exécution, et qui me donnent satisfaction complète. L'extension de la méthode a fait de grands pas depuis la publication de mon premier mémoire (1).

L'équation trouvée se vérifie expérimentalement dans toutes les conditions du travail; elle a une portée tout à fait générale.

Et même si cette tentative de solution mathématique devait être considérée comme encore très imparfaite, elle n'en ouvre pas moins une voie nouvelle et permet d'interpréter les phénomènes de fatigue, alors que la forme de la courbe, ses particularités individuelles, l'action des substances toxiques, médicamenteuses et alimentaires, etc., sont autant de problèmes que les méthodes physiologiques ordinaires ne pouvaient expliquer jusqu'à présent.

COMITÉ SECRET.

La Classe prend communication de la liste des candidatures présentées pour les places vacantes par la Section des sciences naturelles.

(1) Voir ma communication au 1^{er} Congrès belge de neurologie et de psychiatrie (Liège, 1905) : *Analyse mathématique des courbes de fatigue comme procédé de diagnostic dans les maladies nerveuses*; ma communication au Congrès de sucrerie (Liège, 1905) : *Influence du sucre sur le travail musculaire*; ma communication à la Société d'hygiène alimentaire de Paris : *L'alcool, le sucre et la caféine et leur influence sur le travail musculaire* (n° 5, 1905).



OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Bambeke (Ch. Van). De la valeur de l'épispore pour la détermination et le groupement des espèces du genre *Lycoperdon*. Paris, 1906; extr. in-8° (6 p.).

— *Pisolithus arenarius* Alb. et Schwein (*Polysaccum piscicarpium* Fries.), Gastéromycète nouveau pour la Flore belge. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (6 p. et 2 fig.).

Lameere (Aug.). Notes sur la classification des Diptères. Bruxelles, 1907; extr. in-8° (38 p.).

Pelseneer (Paul). A treatise on zoology edited by Ray Lankester : Part V, Mollusca. Londres, 1906; vol. in-8°.

Schuyten (M.-C.). Stad Antwerpen. Paedologisch Jaarboek. Zesde jaargang, 1^e aflevering : Over esthesiometrische variatie bij schoolkinderen (avec un résumé en langue française). Anvers, 1906; in-8°.

Vandevelde (A.-J.-J.). Recherches sur les hémolysines chimiques. Bruxelles, 1906; in-8° (51 p.).

Monier (Marcel). La fermenthérapie ou traitement des maladies par les ferments et la physiologie moderne. Anvers, 1906; extr. in-8° (20 p.).

Mayer (Léopold). Les bases physiologiques de la chirurgie pleuro-pulmonaire. Bruxelles, 1906; in-8° (159 p.).

BRUXELLES. École supérieure d'éducation physique de Bruxelles. Ouverture des cours : 8 octobre 1905. Discours de MM. Buls, Sluys et Demoor, et rapports de MM. les docteurs Querton et Wettendorff, 1906; extr. in-8° (64 p., figures).

Administration des monnaies de Belgique. Rapport du Commissaire au Ministre des Finances, 6^e année, 1906.

ALLEMAGNE ET AUTRICHE.

Beckenhaupt (C.). Die Tetraeder-Theorie im Leben, in der Evolution und im Aufbau der Materie. Grundzüge einer atomistisch-mechanischen Naturgeschichte. Heidelberg, 1906; in-8° (91 p.).

— Ueber die Konstitution des Aethers und der Elektronen und den Mechanismus der elektromagnetischen Vorgänge. Heidelberg, 1906; in-8° (89 p.).

Kostlivy (Stanislav). Untersuchungen über die klimatischen Verhältnisse von Beirut, Syrien. Prague, 1905; in-8° (160 p.).

VIENNE. *Bosnisch-Hercegovinische Landesregierung*. Ergebnisse der meteorologischen Beobachtungen, 1901. In-4°.

PRAGUE. *Königl. Gesellschaft der Wissenschaften*. Generalregister der Schriften 1884-1904 (Geog. Wegner), 1906; in-8°.

Aguilera (José). Sobre los condiciones tectonicas de la Republica mexicana. Mexico, 1901; in-18 (34 p.).

NEW HAVEN. Index to volumes XI-XX of the fourth series of The American Journal of Science. 1906; in-8°.

Albert I^{er} (S. A. S. le Prince). Résultats de ses campagnes scientifiques, fascicule XXXII. 1906; in-4°.

Rajna (M.). Osservazioni meteorologiche dell' annata 1904. Bologne, 1905; in-4° (29 p.).

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1906. — N° 5

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 8 mai 1906.

M. J.-B.-V. MASIVUS, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier EDM. MARCHAL, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. C. Le Paige, *vice-directeur* ; Éd. Van Beneden, C. Malaise, J. De Tilly, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, J. Deruyts, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, Julien Fraipont, A. Jorissen, Pol. Francotte, Paul Pelseneer, Maurice Delacre, A. Gravis, *membres* ; J. Massart, *correspondant*.

MM. Ch. Lagrange et G. Cesàro s'excusent de ne pouvoir assister à la séance.

M. le Directeur adresse les félicitations de la Classe à M. A. Jorissen, nommé chevalier de l'Ordre de Léopold par arrêté royal du 10 avril 1906. (*Applaudissements.*)

CORRESPONDANCE.

M. G. Cesàro adresse ses remerciements pour les félicitations de la Classe à l'occasion de son prix décennal des mathématiques appliquées.

— M. Louis Henry demande le dépôt dans les archives d'un billet cacheté daté du 8 mai. — Accepté.

— Sur la demande de M. le Dr Jules Richard, secrétaire aux travaux scientifiques de S. A. R. le prince de Monaco, directeur du Musée océanographique, la Classe donne, en principe, son adhésion au projet d'ouvrir, pendant les vacances de Pâques d'une des prochaines années, le premier congrès international d'océanographie : physique, chimie, biologie, etc., de la mer.

— Le Comité d'organisation de la deuxième session du Congrès préhistorique de France annonce que les réunions se tiendront à Vannes du 21 au 26 août 1906.

— Le Congrès géologique international donne connaissance du programme de sa X^e session, qui se tiendra à Mexico du 6 au 14 septembre prochain.

— Hommages d'ouvrages :

La Commission royale pour la mesure d'un arc de méridien

dien au Spitzberg, à Stockholm, adresse ses premières publications (12 volumes in-4°), mises au jour sous les auspices des Gouvernements suédois et russe.

La bibliothèque de l'Académie a reçu aussi les ouvrages suivants :

1° *Bibliographie du glycogène et du paraglycogène*, réunie par Léo Errera ;

2° *Sur l'hygroscopicité comme cause de l'action physiologique à distance, découverte par Elfving* ; par Léo Errera (deux ouvrages posthumes offerts par M^{me} Léo Errera) ;

3° *Mathesis, recueil mathématique à l'usage des écoles spéciales*, année 1905 ; publié par Paul Mansion et J. Neuberg ;

4° *Machine de Marly et anciennes machines d'exhaure au pays de Liège* ; par Th. Gobert ;

5° *Contribution à l'étude du sérum sanguin. — Contribution à l'étude du suc pancréatique* ; par E. Zunz ;

6° *Sur les substances à l'« état particulière » des eaux minérales* ; par P. De Heen et H. Micheels ;

7° *Sur les stimulants de la nutrition chez les plantes* ; par H. Micheels ;

8° *Résumé des travaux scientifiques, période décennale 1896-1906*, de M^{lle} Ioteyko.

— Remerciements.

— Les travaux manuscrits suivants sont renvoyés à l'examen :

1° *Théorie de la propagation des ondes liquides dans les tuyaux élastiques* ; par Maurice Alliaume, ingénieur, à Arlon. — Commissaires : MM. J. Massau, G. Van der Mensbrugghe et P. De Heen ;

2° *Sur les fonctions de Volterra et les invariants inté-*

graux (résumé); par Théophile De Donder. — Commissaires : MM. de la Vallée Poussin et Deruyts;

3° *Sur une solution du problème de Malfatti dans le tétraèdre*; par L. Godeaux, étudiant à Ath. — Commissaire : M. Neuberg;

4° *Action de l'état particulière sur les cultures microbiennes*; par P. Harckman. — Commissaire : M. De Heen.

PRIX DE SELYS LONGCHAMPS

POUR LA FAUNE BELGE.

(Première période, 1^{er} mai 1901-1^{er} mai 1906.)

Les ouvrages suivants ont été envoyés par les auteurs pour prendre part à ce concours :

Lameere (Auguste). *Manuel de la faune de Belgique*, tome I (Animaux non insectes); tome II (Insectes inférieurs); tome III, pages 1 à 592. Bruxelles, 1895, 1900.

Kerremans (Ch.). *Monographie des Buprestides*, tome I : Introduction. — Julodini. — Polycestini (pars), avec planches. Bruxelles, 1906, 553 pages gr. in-8°.

Commissaires : MM. Éd. Van Beneden, F. Plateau et J. Fraipont.

PRIX FRANÇOIS DERUYTS.

(*Géométrie supérieure synthétique ou analytique.*)

Première période : 1902-1906.

M. Stuyvaert, répétiteur à l'Université de Gand, soumet les travaux suivants :

1° *Cinq études de géométrie analytique* (manuscrit de 256 pages, in-4°);

2° *Étude de quelques surfaces algébriques engendrées par*

des courbes du second et du troisième ordre (brochure in-8°, 72 pages).

Commissaires : MM. J. Neuberg, A. Demoulin et C. Le Paige.

RAPPORTS.

Il est donné lecture des rapports de M. P. De Heen :

1° Sur deux communications relatives aux *Forces naturelles* et aux *Moulins à vent*; par C.-H. Delaey, maréchal des logis retraité. — Dépôt aux archives, ce genre de travaux étant mieux à sa place dans une Revue d'applications pratiques;

2° *Recherches sur l'électricité statique. Nouvelles découvertes avec leur application aux paratonnerres*; par J. Boëns, électricien. — Dépôt aux archives, ce travail ayant déjà été imprimé.

— Sur l'avis de M. Van der Mensbrugghe, la Classe décide la restitution à M. Eug. Lagrange de son manuscrit : *Phénomènes d'élasticité dans les liquides en rotation*.

Contribution à l'étude des actinomètres électrochimiques;
par G. de Fooz.

Rapport de M. P. De Heen, premier commissaire.

« Le travail de M. de Fooz constitue une contribution importante à l'étude des phénomènes photo-électriques.

J'ai l'honneur d'en proposer l'impression dans les *Mémoires* in-8°. »

Rapport de M. Van der Mensbrugghe, second commissaire.

« J'ai lu avec intérêt le travail consciencieux de M. G. de Fooz; malgré le temps très restreint que j'ai pu consacrer à l'examen des expériences, aussi nombreuses que bien documentées, j'ai pu constater que le mémoire est rédigé avec beaucoup de soin et de méthode; il est accompagné d'un petit atlas comprenant neuf figures indispensables à la compréhension du texte. Je n'hésite pas à me rallier à l'avis de mon confrère M. De Heen et à proposer en même temps la reproduction des figures. »

La Classe adopte ces conclusions.

Action de l'état particulière sur les cultures microbiennes ;
par P. Harckman.

Rapport de M. P. De Heen.

« Dans une série de travaux que nous avons entrepris en collaboration avec le botaniste Micheels, nous avons cherché à appliquer une conséquence de notre théorie des phénomènes électriques. D'après celle-ci, toute particule matérielle très petite *doit nécessairement s'électrifier*. Le développement de la vie dans la matière ne pourrait se faire sans l'excitation développée par cet état instable de l'atome qui engendre ce que nous appelons « *électricité* ».

Si dès lors la particule vivante se trouve en présence d'une particule non vivante de nom contraire, la première subira une excitation qui aidera à son développe-

ment. Il semble dès lors que les espèces microbiennes, de même que les espèces chimiques, se subdiviseront un jour en espèces positives et en espèces négatives.

M. Harckman a montré dans ce travail que l'excitation efficace se produit pour les espèces microbiennes qu'il a utilisées, de la même manière qu'elle se produit sur la racine des plantes; ainsi que nous l'avons montré avec Micheels, elles sont donc positives. Il serait extrêmement intéressant de poursuivre ces recherches sur des espèces microbiennes bien définies et de montrer également que le passage permanent d'un courant de faible intensité suffit pour stériliser des cultures. Peut-être ne serait il pas trop hardi de penser qu'il serait possible de diminuer et même d'enrayer des affections microbiennes, lorsqu'elles produisent des accidents en une région limitée de l'organisme, par le passage ininterrompu d'un faible courant. Nous avons, à ce sujet, constaté ce fait intéressant que si deux fils de platine sont engagés dans une solution de gélatine et servent d'électrodes, la liquéfaction se produit de préférence autour de l'anode, qui se comporte à cet égard de la même manière qu'une colonie microbienne, dont la polarité est également positive.

Le travail de M. Harckman réalise un pas de plus dans une voie biologique suggérée par un phénomène physique.

J'ai l'honneur de proposer à la Classe l'insertion de l'intéressante note de M. Harckman dans le *Bulletin* de la séance. » — Adopté.



COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Sur le penta-méthyl-éthanol $(\text{H}_3\text{C}) - \text{C} - \overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}} - (\text{CH}_3)_2$ et l'hexa-

méthyl-éthane $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$; par Louis Henry,
membre de l'Académie.

Communication préliminaire.

La *méthylation* de l'éthane et des composés qui s'y rattachent détermine une série nombreuse de combinaisons dont l'étude comparative offre un haut intérêt, à tous les points de vue.

Je viens faire connaître dans cette note deux composés de ce groupe, éclos dans ces derniers temps dans mon laboratoire.

A. — LE PENTA-MÉTHYL-ÉTHANOL $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}} - (\text{CH}_3)_2$.

Dans le but d'obtenir la *mono-chlorhydrine* de la pinacone $(\text{H}_3\text{C})_2 - \text{C} - \overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}} - (\text{CH}_3)_2$, c'est-à-dire l'hydroxy-chlorure

du tétra-méthyl-éthylène, on a fait réagir le *chloro-isobutyrate d'éthyle* $(\text{H}_3\text{C})_2 - \text{CCl} - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ sur le méthylbromure de magnésium, $\text{H}_3\text{C} - \text{Mg} - \text{Br}$, en solution étherée. La réaction se passe fort bien : après le traitement ordinaire et l'expulsion de l'éther, il reste un liquide qui, après quelque temps, se prend en une masse cristalline. Ce corps a été pris d'abord pour le produit cherché. Mais il ne renferme pas de chlore. Ce

n'est autre chose que l'hydrate du *penta-méthyl-éthanol* $\left[(\text{H}_5\text{C})_5 \cdot \text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{C}} - (\text{CH}_3)_2 \right] \text{H}_2\text{O}$, composé qu'a fait connaître, en 1875, Büttlerow (*). Il l'avait obtenu laborieusement par la réaction du zinc-méthyle $(\text{H}_5\text{C})_2\text{Zn}$ sur le *chlorure d'acétyle tri-méthylé* $(\text{H}_5\text{C})_5 - \text{C} - \text{COCl}$.

Contrairement à ce qui se passe dans la réaction du méthyl-bromure de magnésium sur les éthers *mono*, *bi* et *tri-chlorés* de l'acide acétique, où le chlore n'est pas atteint, celui du *chloro-isobutyrate d'éthyle* $(\text{H}_5\text{C})_2 - \text{CCl} - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ a réagi à la façon du chlore des éthers haloïdes et, en même temps que $-\text{O}-$ du composant *ether-sel* $\text{OC} - \text{OC}_2\text{H}_5$, a été remplacé par CH_3 . Il n'y a là rien qui doive étonner.

La réaction que je viens de signaler permet d'obtenir fort aisément et avec un rendement excellent l'*éthanol penta-méthylé* $(\text{H}_5\text{C})_5 - \underset{\text{OH}}{\text{C}} - (\text{CH}_3)_2$, qui est, à divers titres,

un produit fort intéressant. J'ai la confiance qu'il sera utilement employé, comme je me propose de le faire, à des réactions synthétiques variées.

L'éther chloro-isobutyrique $(\text{H}_5)_2 - \text{CCl} - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, dont il dérive, s'obtient lui-même fort aisément. J'ajoute que le *bromo-isobutyrate d'éthyle*, dont les aptitudes réactionnelles doivent être encore plus prononcées, est dès maintenant un produit commercial (**).

(*) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXVII, p. 176.

(**) Dans une prochaine communication, je ferai connaître deux autres réactions aboutissant à la formation synthétique du *penta-méthyl-éthanol* :

a) Pinacoline $(\text{CH}_3)_3 - \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$ sur $\text{CH}_3 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$.

b) Acétone $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}$ sur $(\text{CH}_3)_5 \cdot \text{C} \cdot \text{Mg} \cdot \text{X}$.

B. — L'HEXA-MÉTHYL-ÉTHANE $(\text{H}_3\text{C})_5\text{-C-C-(CH}_3)_5$.

Cet hydrocarbure, d'une composition si originale, constitue le produit accessoire de la préparation synthétique de l'alcool pinacolique $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-CH(OH)-CH}_3$, par la réaction de l'aldéhyde acétique $\text{H}_3\text{C-CH=O}$ sur le composé magnésien de l'éther bromhydrique $(\text{H}_3\text{C})_5\text{-CBr}$ du tri-méthyl-carbinol, en solution étherée. Cette réaction n'est pas d'un excellent rendement en alcool; elle est encore moins rémunératrice en cet hydrocarbure, qui ne se forme, on le devine, dans ces conditions, qu'en fort minime quantité et qui est relativement malaisé à saisir et à isoler (*).

Dans les éthers haloïdes du *penta-méthyl-éthanol* $(\text{H}_3\text{C})_5\text{-C-C-(CH}_3)_2$, les corps halogènes, comme l'a déjà

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \end{array}$$

(*) Depuis plusieurs mois, on s'est occupé dans mon laboratoire de la préparation synthétique de l'alcool pinacolique $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-C-CH(OH)-CH}_3$, par la réaction de l'aldéhyde acétique $\text{CH}_3\text{-CHO}$ sur le composé magnésien du bromure de butyle tertiaire $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-CBr}$, dissous dans l'éther.

Le mémoire, intitulé : *Résultats complémentaires sur la constitution de la pinacoline et de ses dérivés*, présenté par M. Delacre à la séance de janvier et inséré dans le numéro du *Bulletin* de ce mois, constate qu'il s'est occupé aussi de cet objet. Je n'ai pas assisté à la séance de la Classe des sciences du 6 janvier de cette année et n'ai eu connaissance que beaucoup plus tard du fort intéressant mémoire de mon savant confrère. D'après ce que je lis à la page 36, je vois que M. Delacre a rencontré également dans les opérations qu'il a faites le produit accessoire qui est l'*hexa-méthyl-éthane* $(\text{H}_3\text{C})_5\text{-C-C-(CH}_3)_3$.

Mais il y a lieu de croire, ajoute-t-il, que c'est également un produit de condensation de l'aldéhyde. A la séance du 3 mars de cette année, au cours d'une conversation sur cette synthèse, j'ai eu l'occasion de renseigner M. Delacre sur la nature de ce produit cristallisé, qui ne pouvait pas échapper à un expérimentateur aussi attentif et aussi habile que mon savant collègue de Gand.

fait remarquer Büttlerow, jouissent d'une aptitude réactionnelle très prononcée; il en est de même dans les éthers haloïdes du *tri-phényl-méthanol* $(\text{H}_3\text{C}_6)_3 - \text{C}(\text{OH})$. Aussi je ne doute pas que la réaction du *bromure d'éthyle penta-méthylé* $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \underset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{C}}} - (\text{CH}_3)_2$, si aisé à obtenir, sur

le *méthyl-bromure de magnésium* en solution étherée, ne fournisse ce nouvel hydrocarbure en C_8 aisément et dans des conditions très avantageuses (*).

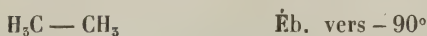
L'*hexa-méthyl-éthane* constitue un corps solide, incolore, cristallisant de sa solution étherée refroidie en lamelles barbelées comme le chlorhydrate ammonique. Son odeur camphrée est très pénétrante.

Il fond en tube capillaire scellé à $103^\circ\text{--}104^\circ$ et bout fixe à $106^\circ\text{--}107^\circ$ sous la pression de 763 millimètres.

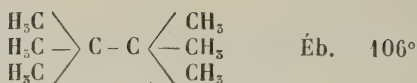
Sa tension de vapeur est considérable; aussi disparaît-il rapidement à l'air libre dès la température ordinaire.

A 14° , introduit dans le vide barométrique, il détermine une dépression de 20 millimètres dans la colonne mercurielle. Sa densité de vapeur, déterminée dans le tube de Hofmann, a été trouvée égale à 3.93. La densité calculée est 3.94.

L'*éthane hexa-méthylé* complète la série de *méthylation* symétrique et double de l'éthane :

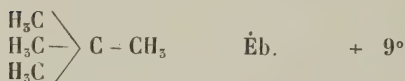
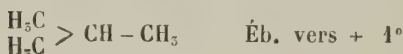
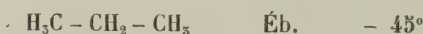
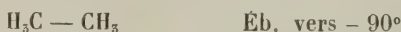


(*) Cette réaction a été réalisée depuis la communication de cette note préliminaire.

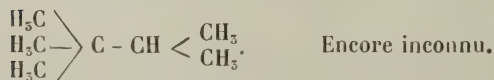


Comme le *méthane tétra-méthylé* $(\text{H}_3\text{C})_4 \cdot \text{C}$, l'hexa-méthyl-éthane se fait remarquer par son aptitude à prendre l'état cristallin, plus développée encore que dans son congénère en C_5 , puisqu'il est solide à la température ordinaire. Il n'en peut être autrement, ce corps renfermant deux systèmes $(\text{C}-)_3 - \text{C}$.

La série de *méthylation* de l'éthane dans un de ses composants $-\text{CH}_3$ est complète aussi :



Des trois dérivés intermédiaires, les deux premiers existent en ce moment :



(*) MARKOWNIKOFF, *Des pétroles du Caucase* (BERICHTE, etc., t. XXXII, p. 1445. Année 1899).

Les deux derniers termes devraient être faits synthétiquement.

En terminant, je tiens à constater toute la part qui revient à mon assistant, M. Auguste De Wael, dans la réalisation de ces expériences.

Du chlorure d'acétyle et de l'acide chlorhydrique en tant que réactifs différentiels des alcools mono-atomiques aliphatiques de divers genres; par Louis Henry, membre de l'Académie.

Dans une note insérée dans le *Bulletin* du mois de décembre dernier, j'ai proposé le chlorure d'acétyle $\text{H}_3\text{C} - \text{COCl}$ comme réactif différentiel des alcools mono-atomiques aliphatiques. Les *alcools primaires* et *secondaires* en sont transformés en *acétates* avec dégagement d'acide HCl gazeux, tandis que les *alcools tertiaires* deviennent des éthers chlorhydriques avec formation d'acide acétique libre.

C'est ainsi que les choses se passent dans la réaction de ce même composé avec la potasse caustique (*).

Je me propose de faire voir dans la présente note que

(*) Voici le détail d'une expérience que j'ai retrouvée dans mon journal de laboratoire à la date du 6 juin 1902. Dans 2^{gr}95 de chlorure d'acétyle, on a introduit 2^{gr}15 de potasse caustique pure, réduite en poudre; il n'en fallait théoriquement que 2^{gr}14.

La masse solide restante, après dessiccation dans le vide à chaud, pesait 2^{gr}9. Pour du chlorure de potassium, il en aurait fallu 2^{gr}80 et pour de l'acétate 3^{gr}70. Pour un mélange équimoléculaire des deux sels, on aurait recueilli 3^{gr}25 de produit solide. Il n'y a donc aucun doute à avoir sur sa nature; la titration de ce sel a constaté en outre 2^{gr}7 de chlorure de potassium.

cette réaction ne se borne pas à certains cas particuliers, isolés, mais qu'elle est bien générale.

Je mentionnerai d'abord l'alcool méthylique et ses trois dérivés de *méthylation* :

$\text{H}_3\text{C} - \text{OH}$	Alcool méthylique.
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	— éthylique.
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{CH}(\text{OH})$	— isopropylique.
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} - \text{OH}$	— pseudo-butylique.

Je signale en second lieu les quatre groupes, de trois alcools chacun, un *primaire*, un *secondaire* et un *tertiaire*, qui correspondent à l'alcool éthylique $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2(\text{OH})$, le plus simple des alcools poly-carbonés, par la *méthylation* opérée soit dans le composant alcool $\text{H}_2\text{C}_i - \text{OH}$, soit dans le groupement hydrocarbure $-\text{CH}_5$.

Tous ces alcools existent aujourd'hui.

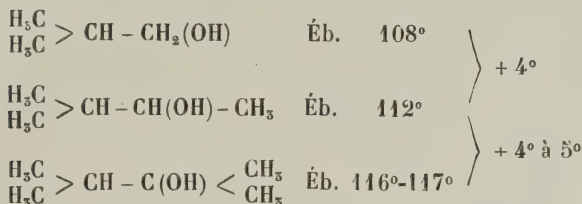
Premier groupe : $-\text{CH}_5$ intact.

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2(\text{OH})$	Éb. 78°	$\left. \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\} + 4^\circ \text{ à } 5^\circ$
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_5$	Éb. $82^\circ - 83^\circ$	
$\text{H}_3\text{C} - \text{C}(\text{OH}) < \begin{array}{c} \text{CH}_5 \\ \text{CH}_5 \end{array}$	Éb. 82°	

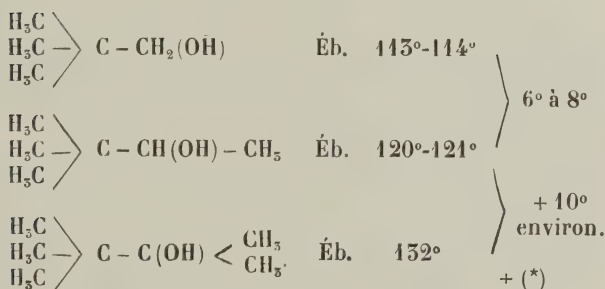
Deuxième groupe : $\text{H}_3\text{C} - \text{mono-méthylé}$, $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 -$.

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{OH})$	Éb. 97°	$\left. \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\} + 2^\circ$
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_5$	— 99°	
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH}) < \begin{array}{c} \text{CH}_5 \\ \text{CH}_5 \end{array}$	— 102°	

Troisième groupe : H_3C - bi-méthylé, $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{CH} -$



Quatrième groupe : H_3C - tri-méthylé, $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} \rightarrow \text{C} -$



:(*) J'ai tenu à indiquer les points d'ébullition des alcools qui se rangent dans ces divers groupes, parce que de leur rapprochement sortent des observations dignes d'intérêt :

a) Dans le premier groupe, celui de l'alcool lui-même (différences 4 à 5 et ± 0), l'influence de la diminution progressive du coefficient d'association du chef de la méthylation du composant $\text{H}_2\text{C} - \text{OH}$ l'emporte sur celle de l'augmentation progressive du poids moléculaire;

b) Il n'en est pas ainsi dans chacun des trois derniers groupes,

Dans chacun de ces groupes, l'alcool *primaire* $\text{H}_2\underset{|}{\text{C}}(\text{OH})$, y compris évidemment l'alcool méthylique $\text{H}_3\text{C} - \underset{|}{\text{O}}\text{H}$, et l'alcool *secondaire* $\text{H}\underset{|}{\text{C}}(\text{OH})$, soumis à l'action du chlorure d'acétyle, fournissent exclusivement (*) l'*acétate* $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$) et du gaz chlorhydrique HCl , alors que l'*alcool tertiaire* $-\underset{|}{\text{C}}(\text{OH})$ se transforme en son *éther chlorhydrique* avec mise en liberté d'acide acétique.

J'attire particulièrement l'attention sur les trois alcools qui constituent le quatrième groupe, renfermant le système $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} -$.

L'alcool *primaire* $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \text{CH}_2(\text{OH})$, ou *tri-méthyl-*

renfermant les systèmes $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2$, $(\text{H}_3\text{C})_2 - \text{CH}$ et $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} -$; la méthylation progressive du composant alcool $\text{H}_2\underset{|}{\text{C}} - \text{OH}$ s'accompagne d'une élévation constante et progressive dans le point d'ébullition;

c) On remarquera enfin que celle-ci est d'autant plus considérable que la méthylation du groupement $\text{H}_3\text{C} -$ est plus complète.

(*) On trouve la mention suivante dans le *Traité de chimie organique* de Kolbe, qui fut en son temps un si excellent ouvrage, au point de vue objectif (4) :

« Mit Alkoholen zusammengebracht, erzeugt dasselbe (Acetyl Chlorid) unter Salzsäureentwicklung die neutralen essigsäuren Aether; » ein Theil des bez. Alkohols geht durch die reichlich entbundene » Salzsäure in Alkyl Chlorid über. »

La formation simultanée d'un éther acétique et d'un éther chlorhydrique, plus exactement d'un composé mixte qui est tout cela à la fois, est exacte en ce qui concerne des alcools poly-atomiques. Mais il n'en est pas ainsi en ce qui concerne les alcools mono-atomiques aliphatiques dont je m'occupe ici, ceux que visait évidemment l'ouvrage de Kolbe.

(4) Deuxième édition, par M. E. von Meyer, t. I, p. 564, année 1880.

éthanol, a été soumis à l'action du chlorure d'acétyle par son auteur lui-même, M. L. Tissier. Voici ce qu'il en dit :

« L'acétate de trimétho-éthyle a été obtenu, soit en chauffant » directement l'acide acétique cristallisable et l'alcool triméthyl-éthyl- » lique en tube scellé pendant plusieurs jours, ainsi que nous l'avons » indiqué pour la mesure des vitesses d'éthérification, *soit par la* » *réaction du chlorure d'acétyle sur l'alcool, ce qui donne d'excellents* » *résultats.*

» A une molécule d'alcool triméthyl-éthyl-lique, placée dans un » ballon entouré d'eau glacée, on ajoute lentement et goutte à goutte, » au moyen d'un entonnoir à robinet, un peu plus d'une molécule de » chlorure d'acétyle.

» On achève la réaction en chauffant pendant quelques instants au » réfrigérant à reflux, et, après refroidissement, le contenu du ballon » est traité par l'eau.

» L'éther qui surnage est décanté, lavé avec un peu d'eau alcaline, » séché sur du chlorure de calcium et rectifié. Il bout à 126° (*). »

La réaction du chlorure d'acétyle sur l'alcool de Tissier est d'autant plus intéressante à noter que sous l'action de l'acide chlorhydrique et des hydracides halogénés HBr, HI, cet alcool fournit non ses éthers haloïdes, $(\text{H}_3\text{C})_5 - \text{C} - \text{CH}_2\text{X}$, mais ceux de son isomère, le *diméthyl-éthyl-carbinol* $(\text{H}_3\text{C})_2 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$. Avec le chlorure d'acétyle, celui-ci fournit son éther chlorhydrique $(\text{H}_3\text{C})_2 - \text{CCl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$. Éb. 86°.

L'alcool *secondaire* $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$, le *triméthyl-isopropanol 1-1-1*, ou l'alcool pinacolique de

(*) *Annales de chimie et de physique*, t. XXIX, 6^e sér., pp. 364 et 365 (année 1893).

Friedel — fournit son *acétate* (éb. 145°) d'une manière très nette, avec le chlorure d'acétyle. [Voir ma note du mois de décembre dernier (*).]

L'alcool *tertiaire* $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$, le *penta-methyl-éthanol* de Bütlerow, dont je viens de réaliser aisément la synthèse à l'aide du chloro-isobutyrate d'éthyle $\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} > \text{C} \cdot \text{Cl} - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, se transforme aussi intégralement en son chlorure, si caractéristique. $(\text{CH}_3)_5 - \text{C}_2\text{Cl}$, sous l'action du chlorure acétique.

Voici le détail de l'opération précise qui a été faite :

On a pris 6 grammes de son hydrate $[(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2] + \text{H}_2\text{O}$ (**). On a fait tomber, petit à petit, sur cette masse solide, placée dans un petit ballon maintenu dans de l'eau froide, 15 grammes de chlorure d'acétyle, ce qui constitue un léger excès. L'eau d'hydratation étant d'abord atteinte, et l'alcool lui-même fondant à 17°, selon Bütlerow, la masse solide commence par se fondre et il se dégage du gaz chlorhydrique. La réaction étant terminée, la masse liquide a été versée dans de l'eau pour séparer l'acide acétique formé. Le résidu solide, chlorure $(\text{CH}_3)_5 - \text{C}_2\text{Cl}$, essoré et séché mécaniquement, pesait 6^{gr}5. Pour du chlorure, il en aurait fallu 6^{gr}456 et pour de l'acétate, 7^{gr}584. Ce produit solide, cristallisé de l'éther par évaporation spontanée, constitue un corps inco-

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1905, p. 547.

(**) Dans BEILSTEIN, *Organische Chemie* (3^e éd.), t. I, p. 237, cet hydrate est renseigné avec la formule $5\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Cette erreur n'est pas corrigée.

lore, sublimable en tube ouvert sans se fondre, et se fondant en tube capillaire scellé vers 130°. C'est du chlorure pur, absolument identique à celui que Bütlerow a obtenu de son alcool par l'action de PCl_5 et où le chlore présente une aptitude réactionnelle si remarquable.

Le *penta-méthyl-éthanol* se transforme donc, sous l'action du chlorure acétique, *intégralement et exclusivement* en son chlorure $(\text{H}_3\text{C})_5 - \text{C} - \text{CCl} - (\text{CH}_3)_2$.

Voici encore quelques autres alcools tertiaires qui ont été soumis à l'action du chlorure d'acétyle, en se transformant en leurs éthers chlorhydriques :

- a) Le méthyl-di-éthyl-carbinol $\text{H}_3\text{C} - \text{C}(\text{OH}) - (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (*);
- b) Le di-méthyl-propyl-carbinol $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$ (**);
- c) Le triphényl-carbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{C}(\text{OH})$ (***) .

(*) Cet alcool a été fait par la réaction de $\text{H}_3\text{C} - \text{CO}(\text{OCH}_3)$ sur l'éthyl-bromure de magnésium dans l'éther. Le rendement est d'au moins 60 %. Son chlorure bout à 119°, p. 768 mm.

(**) Éb. 122°-123°, produit de la réaction du butyrate normal d'éthyle $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ sur le méthyl-bromure de magnésium. Opération très avantageuse.

(***) G. GOMBERG et G.-T. DAVIS, *Berichte*, etc., t. XXXVI, p. 3925 (année 1903). Indications précises.

L'action du chlorure d'acétyle sur le triphényl-carbinol a toute une histoire. Elle est trop intéressante et trop instructive, à certains égards, pour que je ne la rapporte pas ici succinctement.

W. Hemilian, l'auteur du triphényl-carbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{C}(\text{OH})$ en 1874, a fait réagir le chlorure acétique sur ce remarquable alcool tertiaire⁽¹⁾. Plus tard, en 1885, pour obtenir l'acétate, Allen et Kölliker ont substitué à l'alcool lui-même son dérivé éthylique $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ⁽²⁾. Enfin,

⁽¹⁾ *Berichte*, t. VII, p. 1207 (année 1874).

⁽²⁾ *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXXVII, p. 116.

Ce qui est bien remarquable, c'est que le produit de MM. Allen et Kölliker, fusible à 99   et constituant selon eux l'*acétate*, a été *analysé* et a fourni des chiffres qui pouvaient être regardés comme assez satisfaisants pour l'*acétate*. Les voici, en regard des chiffres correspondant à l'*acétate* et au chlorure de triphényl-carbinol.

Analyses de MM. Allen et Kölliker :

	I	II	III	IV
C �� . . .	83.07	82.72	83.00	83.42
H. . . .	5.66	5.75	5.82	5.97

	$(C_6H_5)_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)$	$(C_6H_5)_3 \cdot C \cdot Cl$
C ��	83.44	81.86
H.	5.96	5.55
Cl ��		12.74

On remarquera que MM. Allen et Kölliker ne renseignent pas de chlore dans leur produit. C'est ce chlore qui, absorbé en partie par la potasse caustique, a grossi le

Herzig et Wengraf sont revenus, en 1901, pour obtenir cet acétate, à la méthode d'Hemilian, comme étant plus favorable (1).

C'est en 1903 seulement que MM. Gomberg et G.-T. Davis ont fait connaitre le véritable *acétate du triphényl-carbinol* $(C_6H_5)_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)$, qu'ils ont obtenu par la réaction du *triphényl-méthane mono-chloré* $(C_6H_5)_3 \cdot CCl$ sur l'acétate d'argent, loin de toute eau. C'est un solide cristallin, se fondant fixe à 87  -88  . Ces auteurs ont de plus constaté que l'acide HCl transforme le triphényl-carbinol, en présence de l'acide acétique, en son chlorure $(C_6H_5)_3 \cdot CCl$ et que celui-ci résulte encore de l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther éthylique $(C_6H_5)_3 \cdot C(OC_2H_5)$, réaction d'Allen et Kölliker.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. XXII, p. 612.

chiffre du carbone pour le rapprocher de ce qu'il est dans l'acétate. On remarquera encore que, contrairement à ce qui arrive généralement, les chiffres pour l'hydrogène sont, sauf le dernier, trop faibles pour cet éther, mais sont acceptables pour le chlorure.

Le poids moléculaire de l'acétate est 502, celui du chlorure est seulement 278.5. C'est en réalité le composé qu'ils ont eu en mains, renfermant une petite quantité d'un autre dérivé du $(C_6H_5)_3 - CH$. Le $(C_6H_5)_3 \cdot CCl$ pur fond à 111°.

Si je rapporte ces détails, ce n'est pas pour critiquer le travail de MM. Allen et Kolliker, qui est, en somme, bien fait, mais pour montrer la difficulté qu'il y a parfois à obtenir des corps vraiment purs et l'insuffisance d'analyses quantitatives pour constater en certains cas l'individualité réelle des corps composés.

Une détermination du poids moléculaire de la combinaison analysée par ces chimistes allemands aurait suffi pour redresser leurs appréciations.

Il existe une série d'alcools mono atomiques, de divers genres, se rattachant à l'alcool propylique $H_3C - (CH_2) - CH_2(OH)$ et correspondant à la série dont j'ai parlé plus haut, qui se rattache à l'alcool éthylique. L'intérêt qu'elle présente, c'est que, dans les divers termes qui la constituent, le composant alcool, $-CH_2(OH)$, $\overset{|}{CH}(OH)$ ou $\overset{|}{C}(OH)$, est séparé du fragment $-CH_3$ et de ses dérivés de *méthylation*, $H_3C - CH_2$, $\overset{H_3C}{\underset{H_3C}{>}}CH$ et $(CH_3)_3 \cdot C -$, par un groupement intercalaire $> CH_2$.

On pourrait croire que l'écartement de ces deux fragments dans la molécule pourrait déterminer une modi-

fication dans la manière d'agir du composant alcool vis-à-vis de $\text{CH}_3 - \text{COCl}$. On est autorisé à dire que cette supposition n'est pas fondée.

Voici les divers termes de cette série dérivée de l'alcool en C_3 :

Premier groupe : $-\text{CH}_3$ intact.

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{OH})$	Éb.	97°	} + 2°
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$	Éb.	99°	
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$	Éb.	102°-105°	} + 5° à 4°

Deuxième groupe : $-\text{H}_3\text{C}$ mono-méthylé $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 -$

$(\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{OH})$	Éb.	116°	} + 2°
$(\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$	Éb.	118°	
$(\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2) - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$	Éb.	122°	} + 4°

Troisième groupe : H_3C - bi-méthylé $\frac{\text{H}_3\text{C}}{\text{H}_3\text{C}} > \text{CH} -$

$\left(\frac{\text{H}_3\text{C}}{\text{H}_3\text{C}} > \text{CH} \right) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{OH})$	Éb.	130°	} ± 0
$(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$	Éb.	130°-131° (*)	
$(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$	Éb.	vers 13°	} ± 0

(*) Éb. 132°; de l'aldéhyde isovalérique sur $\text{CH}_3 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$.

Quatrième groupe : $-H_3C - \text{tri-méthylé} \begin{array}{c} H_3C \\ H_3C \\ H_3C \end{array} \bigg\rangle C -$

$\begin{array}{c} H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{array} \bigg\rangle C - CH_2 - CH_2(OH) \quad \text{Éb. } 143^\circ \quad (*)$

$(H_3C)_3 \cdot C - CH_2 - CH(OH) - CH_3 \quad \text{à faire.}$

$(H_3C)_3C - CH_2 - C(OH) - (CH_3)_2 \quad \text{à faire. } (**)$

Les corps du premier, du deuxième et du troisième groupe, soumis à l'action du chlorure d'acétyle, se sont comportés ainsi qu'il a été indiqué, fournissant des éthers acétiques, alors qu'ils sont *primaires* ou *secondaires*, des éthers chlorhydriques, alors qu'ils sont *tertiaires*.

L'acétate de l'éthyl-carbinol tri-méthylé $[(H_3C)_3C - CH_2] - CH_2(OH)$ existe, mais il a été obtenu par la réaction de son éther bromhydrique sur l'acétate potassique.

Je tiens à faire remarquer que la présence d'un autre alcool, même en quantité considérable, vis-à-vis d'un alcool tertiaire ne modifie pas, dans la nature de son résultat, l'action du chlorure acétique sur celui-ci. Voici

(*) M. DELACRE, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1906 (janvier), p. 20.

(**) J'ai indiqué à côté de ces alcools leurs points d'ébullition; on remarquera que dans cette série la *méthylation* exerce sur la volatilité une influence autre que celle constatée dans la série qui se rattache à l'éthanol.

le détail de deux opérations de ce genre, qui paraîtront certainement très concluantes :

a) Alcool *primaire* et alcool *tertiaire* isomères :

Huit grammes d'alcool *isobutylique* $(\text{H}_5\text{C})_2 - \text{CH} - \text{CH}_2(\text{OH})$ ont été mélangés à 8 grammes de *tri-méthyl-carbinol* $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C}(\text{OH})$, soit $\frac{1}{10}$ de molécule de chacun. On a fait tomber ce mélange, goutte à goutte, dans 20 grammes de chlorure d'acétyle — quantité qui représente un léger excès — renfermés dans un petit ballon bien refroidi. Il se dégage du gaz HCl .

Après un jour, le liquide a été versé dans de l'eau. La couche surnageante, directement recueillie, pèse 25 grammes. Il en faudrait 22^{gr}5 pour le mélange équimoléculaire de chlorure et d'acétate correspondant à 16 grammes du mélange des alcools. A ce liquide, on a ajouté quelques fragments de K_2CO_3 fondu, et il a été soumis, après dessiccation, à la distillation. Du liquide a commencé à passer vers 50° ; la portion qui a passé jusqu'à 55° pesait 7 grammes. De 55° à 110° , on a recueilli 2 grammes; de 110° à 117° - 118° , on a recueilli 12 grammes de liquide. Donc au total 21 grammes.

L'acétate d'isobutyle $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}_2(\text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3)$ bout à 116° - 117° . Il devrait s'en former 12^{gr}54.

Le chlorure de butyle *tertiaire* $(\text{HC}_3)_3 - \text{CCl}$ bout à 52° - 53° . Il devrait s'en former 10 grammes.

b) Alcool *secondaire* et alcool *tertiaire* isomères. Il s'agit de l'alcool pinacolique de Friedel $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ et du di-méthyl-isopropyl-carbinol $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$. (Poids moléculaire : 102.)

On a pris 10 grammes de chacun de ces alcools, soit $\frac{1}{10}$ de molécule. Leur mélange a été introduit goutte

à goutte dans 20 grammes de chlorure d'acétyle. Il n'en faudrait théoriquement que 16 pour $\frac{2}{10}$ de molécule.

Le mélange s'échauffe et il se dégage de l'acide chlorhydrique ; on l'a chauffé enfin pendant environ un quart d'heure dans de l'eau tiède, puis on l'a versé dans de l'eau froide pour faire disparaître l'acide acétique. La couche surnageante, lavée et desséchée sur du chlorure de calcium, pesait 25 grammes. Pour du chlorure seul, $C_6H_{15}Cl$, il en aurait fallu 24 grammes ; pour de l'acétate seul, il en aurait fallu 28^{gr}8, et pour un mélange équimoléculaire des deux éthers, il en aurait fallu 26^{gr}4.

Il faut remarquer que l'acétate pinacolique $(H_3C)_3-C-CH(C_2H_5O_2)-CH_3$ bout à 143° sous la pression ordinaire, et l'éther chlorhydrique du di-méthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2-CH-CCl-(CH_3)_2$, à 111°-112°. La distillation de la masse liquide obtenue a démontré qu'elle était formée du mélange de ces deux éthers. Après quelques rectifications à l'appareil à colonnes, on a obtenu 9 grammes d'un éther chlorhydrique bouillant au-dessous de 116°, principalement à 112° ; 2 grammes de liquide passant de 116° à 153° et 13 grammes passant au delà et constitués par de l'acétate pinacolique. Les quantités théoriques de chlorure et d'acétate formés qu'il aurait fallu recueillir, dans une expérience où la rectification eût atteint la perfection théorique, sont respectivement 12 grammes et 14^{gr}4.

Je suis autorisé à conclure de ces expériences que chacun de ces alcools a réagi dans chacune d'elles comme s'il était seul.

Une expérience qui eût été en apparence plus facile à

réaliser et plus concluante est celle de l'action du chlorure d'acétyle sur un mélange équimoléculaire du *penta-méthyl-éthanol* de Büttlerow et de l'un ou l'autre alcool primaire ou secondaire en $C_7 \cdot C_7H_{15}(OH)$.

Le chlorure $(CH_3)_5-C_2Cl$ est solide et fond vers 130° . Il paraît facile au premier abord de le recueillir intégralement. Je n'ai pas tenté cette expérience, parce que le chlorure de Büttlerow $(CH_3)_5-C_2Cl$, possédant une tension de vapeur très considérable, m'a paru n'être pas susceptible d'être séparé par la distillation de l'acétate en C_7 formé simultanément. Je n'aperçois pas non plus quel dissolvant serait susceptible de séparer ces deux éthers l'un de l'autre (*).

Pour terminer cette revue, j'aurais à examiner deux catégories d'autres alcools :

a) Les alcools primaires, secondaires et tertiaires *non saturés*, et j'entends par là des alcools renfermant dans

(*) Voici toutefois une expérience de ce genre qui a été réalisée récemment :

6 grammes de l'hydrate du *penta-méthyl-éthanol* ont été mélangés à 3^{gr}5 d'*alcool éthylique*. Sur le mélange dûment refroidi, on a fait tomber petit à petit 12 grammes de chlorure d'acétyle. Ces quantités représentent environ $\frac{1}{40}$ des quantités moléculaires théoriquement correspondantes.

A l'origine, il se dégage faiblement du gaz acide HCl et toute la masse se liquéfie; le dégagement devient plus sensible à la fin, et il se précipite du chlorure tertiaire. Le tout a été versé dans de l'eau. De l'éther acétique, aisément reconnaissable à son odeur, imprègne le chlorure solide formé $(CH_3)_5-C_2Cl$ qui surnage. Essoré et soigneusement desséché, celui-ci pesait 6 grammes. Il en aurait fallu théoriquement 6^{gr}5.

(Juin 1906.)

leur molécule les groupements caractéristiques $\text{H}_2\underset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH})$, $\text{HC}(\text{OH})$ et $-\underset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH})$ en même temps que les systèmes bi-carbonés à soudure *éthylénique* $\text{C}=\text{C}$, ou *acétylénique* $\text{C}\equiv\text{C}$, car dans le groupe aliphatique, il n'existe pas de véritables alcools non saturés renfermant les systèmes $=\underset{\cdot}{\text{CH}}(\text{OH})$ ou $=\underset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH})$ (*).

On sait déjà que les alcools primaires non saturés, tels que l'alcool *allylique* $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{OH})$ et l'alcool *propargylique* $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2(\text{OH})$ se transforment en leurs acétates par le chlorure d'acétyle (*).

Le *di-allyl-carbinol* d'Alex. Saytzeff (**) $(\text{C}_3\text{H}_5)_2-\text{CH}(\text{OH})$ est un type d'alcool secondaire de cette sorte. Il forme un acétate bouillant à $167^\circ\text{--}169^\circ$, mais cet éther a été obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur l'alcool.

Je ne connais pas en ce moment d'alcool tertiaire $-\underset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH})$ non saturé de ce genre;

b) Les alcools secondaires et tertiaires cycliques, tels que le *cyclo-hexanol* $\text{H}_2\text{C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}>\text{CH}(\text{OH})$ et ses dérivés alkylés, $\text{H}_2\text{C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}>\text{C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}>$, etc. Je m'en occuperai dans une communication supplémentaire.

La première mention qui a été faite de l'action spé-

(*) Le vrai composant alcool tertiaire non saturé $=\underset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH})$ existe dans les phénols, au groupe aromatique. Je m'en occuperai ultérieurement.

(**) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXXV, p. 129.

ciale du chlorure d'acétyle sur les alcools tertiaires remonte à 1867. Dans son grand mémoire *Sur les dérivés du triméthyl-carbinol* (*), qu'il avait mis au jour peu auparavant, Bütlerow constate qu'avec ce réactif, son alcool fournit le *chlorure* $(\text{CH}_3)_3 - \text{CCl}$.

Ce fait, d'une si grande portée, n'a pas obtenu de la part des chimistes le degré d'attention qu'il méritait. Je ne vois pas, en effet, cette réaction si caractéristique des alcools tertiaires relevée dans les grands ouvrages spéciaux, consacrés à exposer les méthodes des transformations fonctionnelles dans les composés carbonés. Je l'ai cherchée en vain dans le grand ouvrage de Lassar-Cohn (**), dans ceux de Hans Meyer (***) et dans le traité déjà plus ancien d'Alexeyeff (iv).

A mon sens, on ne peut citer pour caractériser les alcools tertiaires du groupe aliphatique, à fonction simple, un réactif d'un emploi plus avantageux que le chlorure acétique, par la facilité, la rapidité et la sûreté de ses indications.

Dans ma note de décembre 1905 (v), je me suis occupé aussi des relations des divers genres d'alcools mono-

(*) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXLIV, p. 7.

(**) *Arbeits Methoden für organisch-chemische Laboratorien* (1901-1902-1903).

(***) *Analyse und Konstitutions Ermittlung organischer Verbindungen* (1903).

(iv) *Méthodes de transformation des combinaisons organiques*. (Paris, 1891.)

(v) *Observations au sujet de la fonction « alcool »*, pp. 537-554.

atomiques avec les hydracides halogénés et notamment avec l'acide chlorhydrique.

J'ai constaté la différence d'aptitude à l'éthérification des diverses sortes d'alcools par l'acide chlorhydrique, sous ses différentes formes.

L'acide HCl aq fumant (*) ordinaire peut servir aussi de réactif différentiel pour les alcools tertiaires par rapport à leurs isomères. Je profite de l'occasion que m'offre la présente communication pour revenir, d'une manière plus explicite, sur cet objet, en faisant remarquer toutefois que mon intention n'est nullement de traiter ici la question plus générale de la marche de l'éthérification chlorhydrique.

Les alcools tertiaires se dissolvent en général, sauf ceux à poids moléculaire élevé, dans l'acide chlorhydrique fumant, mais bientôt après, la liqueur se trouble et il se rassemble à la partie supérieure du liquide une couche surnageante, mobile, incolore, d'un volume égal environ à celui de l'alcool employé. Sont dans ce cas la plupart des alcools tertiaires dont il a été question précédemment.

J'ajoute même que ceux de ces alcools qui ont un poids moléculaire faible, tels que les alcools en C_4 et en C_5 , ont à peine le temps d'entrer en dissolution (**). Les éthers haloïdes tertiaires $\leq C-Cl$ formés dans ces conditions sont purs; un simple lavage à l'eau les débarrasse de toute trace d'acide chlorhydrique.

(*) D'une densité 1.19, renfermant environ 39 % de gaz HCl.

(**) C'est à partir de 1902-1903 que je me suis occupé spécialement des alcools tertiaires et à leur occasion de leurs isomères, primaires et secondaires.

Les choses se passent tout autrement avec les alcools primaires et secondaires.

Les alcools primaires les moins carbonés, méthylique, éthylique et propylique, les alcools secondaires les moins carbonés, l'alcool isopropylique ainsi que le méthyl-éthyl-carbinol CH_3
 $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}(\text{OH})$ en C_4 , se dissolvent aussi dans l'acide chlorhydrique fumant et y restent dissous.

L'alcool isobutylique et sans doute l'alcool butylique normal — se dissolvent aussi dans l'acide HCl fumant ; mais à la longue, ils s'en séparent et viennent constituer une couche surnageante, plus épaisse et moins mobile que l'alcool lui-même. C'est, non pas l'éther chlorhydrique, mais l'alcool lui-même chargé d'acide chlorhydrique, comme le constate l'analyse.

La séparation est plus facile et s'effectue plus rapidement pour les acides primaires et secondaires en C_5 et en C_6 .

L'alcool pinacolique de *Friedel* $(\text{CH}_3)_3\text{-C-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ et le di-méthyl-isopropyl-carbinol $(\text{CH}_3)_2\text{-C-(OH)-CH-(CH}_3)_2$, son isomère tertiaire, sont intéressants à comparer sous ce rapport. L'acide HCl aq fumant les différencie tout autant que le chlorure d'acétyle. L'alcool pinacolique, alcool secondaire, se dissout d'abord dans HCl aq, mais s'en sépare sous forme d'un liquide épais, moins mobile que lui-même, alors que l'alcool tertiaire $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{-C(OH)-CH-(CH}_3)_2$ ne tarde pas à se séparer de sa solution en la troublant. Une *légère caléfaction* le fait apparaître rapidement, sous forme d'une couche surnageante incolore, *mobile*, d'un volume sensiblement égal à celui de l'alcool primitif. C'est l'éther chlor-

hydrique $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CCl} - (\text{CH}_3)_2$ (éb. 111°) mélangé de quelque peu d'hydrocarbure non saturé $(\text{CH}_3)_2 - \text{C} = \text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2$, Éb. $72^\circ - 73^\circ$.

Le *penta-méthyl-éthanol* $(\text{H}_3\text{C})_5 - \text{C} - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$ n'est pas moins intéressant à examiner sous ce rapport. L'hydrate $[(\text{H}_3\text{C})_5 - \text{C}_2(\text{OH})]_2\text{H}_2\text{O}$ se fond d'abord au contact de la solution chlorhydrique, et sans tarder, il se transforme de plus en plus en une masse grenue de chlorure $(\text{H}_3\text{C})_5 - \text{C}_2\text{Cl}$. Celui-ci fond un peu au delà de 150° , alors que l'hydrate lui-même se fondait vers 80° (*).

L'éther chlorhydrique du *penta-méthyl-éthanol* a été fait, il y a une bonne trentaine d'années, par Bütlerow, l'auteur de ce corps remarquable, par l'action de PCl_5 sur son hydrate (**). Ce fait montre bien qu'à cette époque on ne connaissait ou du moins on n'appréciait pas à sa juste valeur l'acide HCl comme agent d'éthérification des alcools tertiaires.

Dans ma note sur le *pentaméthyl-éthanol* qui paraîtra dans le numéro du *Bulletin* pour le mois de juin prochain, je m'occuperai de l'action des *hydracides halogénés* HCl , HBr , HI sur cet alcool en présence de l'alcool éthylique.

(*) Ces chlorures d'alcools tertiaires $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{Cl}$ sont remarquables par leurs aptitudes réactionnelles; déjà à froid, ils précipitent la solution aqueuse du nitrate argentique.

Je persiste à proposer les alcools *tertiaires* pour établir le parallèle entre la fonction *alcool* et la fonction *alcalicaustique*; entre la fonction *éther-sel* et la fonction *sel halaïde à métal alcalin*.

(**) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXVII, p. 183 (année 1875).

En C_7 , C_8 et C_9 , la solubilité des alcools primaires et secondaires dans l'acide chlorhydrique fumant a disparu de plus en plus à mesure qu'ils sont plus carbonés. Agités avec cette liqueur acide, ils absorbent cependant de l'acide HCl , qui augmente leur consistance et diminue leur liquidité, en les laissant toutefois surnager.

Le lactate d'éthyle $H_3C - CH(OH) - CO(OC_2H_5)$, composé alcool secondaire, se dissout aussi dans HCl fumant avec un notable échauffement. Lors de la formation d'un mélange renfermant 6 centimètres cubes de chacun de ces deux corps, le thermomètre s'est élevé de 19° à 32° . Il ne se précipite rien de cette solution.

Le lactate de propyle se comporte de la même manière.

En somme, tandis que les alcools primaires et secondaires, même chargés de HCl , ne sont éthérifiés que par une caléfaction plus ou moins élevée et prolongée, les alcools tertiaires sont déjà éthérifiés par l'acide HCl fumant à froid et, rapidement toujours, par une légère caléfaction. Cette réaction constitue par conséquent une vraie méthode de préparation des éthers chlorhydriques des alcools tertiaires mono-atomiques à fonction simple.

En terminant, je tiens à constater, pour l'en remercier, toute la part qu'a prise mon assistant, M. Aug. De Wael, dans la réalisation des diverses expériences relatées dans cette note.

Sur l'alcool pinacolique tertiaire; par Maurice Delacre,
membre de l'Académie.

Poursuivant mes recherches sur la pinacoline, j'ai décrit, il y a quelque temps (*), les essais que j'avais exécutés en vue de préparer concurremment par synthèse les alcools pinacoliques secondaire et tertiaire.

J'ai constaté ensuite (**) que l'alcool secondaire de synthèse donne, comme l'alcool de la pinacoline, un acétate avec le chlorure d'acétyle, et que cet acétate régénère l'alcool par KOH.

Comme je l'avais annoncé à ce moment, je me suis occupé de répéter la synthèse de l'alcool tertiaire en vue d'arriver à un produit pur, condition qui n'avait pu être remplie jusqu'aujourd'hui.

Pour cela, après les essais avec l'isobutyrate de méthyle mentionnés dans ma note précédente, je suis revenu à la méthode au moyen du bromure d'isopropyle. Ce dernier procédé, s'il demande un peu plus de travail, est beaucoup plus économique; en effet, considérant l'emploi du bromure de méthyle comme incommode, je m'étais servi de l'iodure, et la proportion nécessaire de celui-ci est considérable relativement à l'alcool obtenu.

D'autre part, le bromure d'isopropyle constitue pour moi un résidu de préparation.

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1906, p. 31.

(**) *Ibid.*, 1906, p. 134.

Enfin, je suis arrivé à améliorer les rendements de la méthode et il est possible que nous la perfectionnions encore.

Mais il n'en reste pas moins vrai de dire que, au point de vue de la facilité, du temps et de l'économie, il n'y a aucune comparaison à faire entre cette méthode et celle partant de la pinacoline pour arriver aux dérivés les plus importants de l'alcool pinacologique tertiaire.

L'action du bromure d'isopropyle pur sur le magnésium, dans les conditions ordinaires de la méthode de Grignard, donne lieu à une réaction assez vive. Plutôt que de refroidir dans la glace et le sel comme nous l'avions fait antérieurement, il importe d'employer la glace seule et probablement (séries IV à VII) de prendre certaines précautions pour éviter que l'action se ralentisse. Nous avons chaque fois mené de front quatre opérations de chacune 125 gr. de bromure. Nous nous sommes servi cette fois d'acétone pure (99 %).

Séries	I	II	III	IV	V	VI	VII
110°-122°	82 gr.	86 gr.	73 gr.	95 gr.	114 gr.	130 gr.	126 gr.
Rés.	30	30	46	22	20	24	20

Une nouvelle rectification de l'éther a donné pour les opérations

I à III	19 gr.
IV à VII	23

J'ai soumis ce produit brut à quatre lavages successifs au moyen d'une solution concentrée et fraîchement préparée de bisulfite ; on lave ensuite à l'eau, puis on distille à la vapeur d'eau ; le produit distillé, qui a une forte odeur d'acide sulfureux, est lavé à la potasse, puis à l'eau ; on le dessèche au carbonate de potasse, manipulation

qui semble éliminer plus d'eau que lorsqu'on dessèche l'alcool de la pinacoline. La rectification se fait comme toujours, au moyen d'appareils Le Bel à six boules.

	I.	II.
Produit lavé et séché	365 gr.	155 gr.
P. (en mm.) . . .	751	759
a)	-110° 25 gr.	12 gr.
b)	110° -118,5 43	5
c)	118,5-119,5 228	119° -120,5 100
d)	119,5-121° 55	120,5-122,5 30
e)		122,5-123° 5
f)	Rés. 9	Rés. 5

Rectification (therm. vér. P. 751^{mm}) des deux fractions *d* :

a)	-118°8 9 gr.	
b)	118°8-120,2 40	Ne se congèle pas à -15°
c)	120,2-122,0 19	
d)	122,0-123,6 5	
e)	Rés. 5	

Rectification des têtes séchées des trois rectifications précédentes (*a + b* et *a*) :

-115°	22 gr. Humide
115°-118	11
118-119,5	45
Rés.	4

On voit d'après ces essais que notre produit bout avec une constance relative et qu'il n'est accompagné que de

traces d'autre à point d'ébullition suffisamment éloigné du sien (*).

Une nouvelle rectification (therm. vér. P. 748^{mm}) des fractions bouillant de 118 à 120° a donné :

-118°4	42 gr.
118°4-118,8	38
118,8-119,6	255
119,6-120,4	37
120,4-121,4	19
Rés.	18

Nous avons rectifié comparativement, avec les mêmes appareils et sous la même pression, un échantillon d'alcool de la pinacoline assez pur (cong. 5°6) :

-120°2	8 gr.
120°2-120,5	18
120,5-120,6	22
Rés.	20

La comparaison est assurément instructive. Rares sont les méthodes qui conduisent à un produit aussi pur que l'alcool de la pinacoline, et je sais que l'on n'arrive à cette pureté que par de nombreux tâtonnements.

L'alcool dont nous venons de décrire la synthèse ne peut pas encore prétendre au degré de pureté qui est l'apanage de celui que nous avons si longuement étudié.

(*) Les résidus réunis des quatre rectifications qui précèdent et de celle qui suit (41 gr.) ont donné à la rectification :

-124°	21 gr.
124-127°	43
Rés.	7 · Odeur d'oxyde de mésityle.

Mais tel qu'il est nous voyons que son point d'ébullition se rapproche singulièrement de celui du produit d'hydrogénation de la pinacoline; il n'y a qu'un degré de différence. Ajoutons que le produit synthétique semble plus difficile à sécher que l'autre et il est permis de croire qu'avec des produits secs les deux constantes arriveraient à se confondre presque.

Le produit synthétique est sensiblement plus fluide que l'alcool de la pinacoline; nous n'avons pu le congeler à -15° . Ces deux particularités ne sont-elles pas le fait de la présence de l'eau?

Quoi qu'il en soit, l'odeur des deux produits offre si peu de différence que je ne pense pas qu'il soit possible de les distinguer à cet égard.

J'ai cherché à préparer l'acétate de cet alcool en vue de le soumettre à l'action de la potasse, espérant arriver ainsi au tétraméthyl-éthylène, réaction qui eût constitué un argument positif et purement expérimental pour le différencier de l'alcool de la pinacoline.

L'action du chlorure d'acétyle m'ayant donné le chlorure avec mon alcool purifié, j'ai cherché à arriver à l'acétate en passant par l'alcoolate alcalin. J'ai additionné de sodium en quantité théorique l'alcool pur étendu de 4 volumes d'éther anhydre. Après avoir chauffé à reflux pendant plusieurs heures, j'ai ajouté goutte à goutte la proportion théorique de chlorure d'acétyle. En lavant à l'eau et séchant à CaCl_2 , on retire par rectification :

60°- 95°	1 gr.
95 -118	1
118 -122	9
122 -125	10
125 -133	10
Rés.	épais (CaCl_2 ?)

Il se forme donc probablement un acétate, mais encore mélangé d'alcool ; la séparation convenable par rectification semble devoir être impossible. J'avais pensé au chlorure d'acétyle, mais celui-ci a transformé presque complètement tout le produit (118°-153°) en un mélange de tétraméthyl-éthylène et de sa chlorhydrine.

Dans une autre opération avec le sodium et le chlorure d'acétyle nous avons obtenu (pour 100 gr. d'alcool) :

<i>a)</i>	110°-122°	18 gr.
<i>b)</i>	122 -126	24
<i>c)</i>	126 -130	13
<i>d)</i>	130 -140	17
<i>e)</i>	Rés.	15

Les fractions *a*, *b*, *c* chauffées à 150° pendant une heure avec 150 gr. de potasse en poudre ont donné un liquide dont une fraction a été rectifiée comme suit :

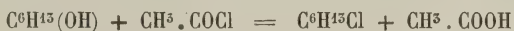
-102°	10 gr.	Contient de l'eau, odeur d'éther ; pas de tétraméthyl-éthylène.
102°-117°	2	
117 -120	35	Cong. pas à - 14°
Rés.	4	

Bien que l'acétate de l'alcool tertiaire n'ait pas été obtenu pur, il nous semble légitime de conclure que c'est lui qui a donné naissance à l'alcool que nous venons de distiller. L'éther de l'alcool tertiaire régénérerait donc l'alcool comme l'acétate de l'alcool pinacolique.

De tous les échantillons d'alcool ainsi obtenus, aucun

ne donne l'acétate par le chlorure d'acétyle. Cet acétate est aisément reconnaissable à son odeur.

Cependant, dans les conditions où nous avons opéré, il se dégage toujours de l'acide chlorhydrique. Ce fait est contraire à la prévision pour un produit pur



Est-il dû simplement à la présence de l'eau, ou doit-il être attribué à l'alcool secondaire? En d'autres termes, le nouvel alcool est-il un individu chimique? Telle est la question difficile qui se pose, et qui s'est présentée à nous sous des formes diverses pour tous les corps que nous avons étudiés dans cette série.

Nous ne pensons pas que les matériaux se prêtent à lui donner ici une réponse. La solution se présente sous une forme précise et beaucoup plus élégante dans le cas qui intéresse les rapports d'isomérisation entre le pseudo-butyl-éthylène et le tétraméthyl-éthylène. Nous espérons pouvoir faire connaître bientôt nos résultats sur ce point.

En attendant, la transformation du bromure de l'alcool pinacolique, virtuellement $(\text{CH}^3)^3.\text{C}.\text{CHBr}.\text{CH}^3$, en bromure symétrique ou agissant comme tel, constitue un cas particulier de l'isomérisation du pseudo-butyl-éthylène; c'est le cas que j'ai spécialement étudié. Je me réserve de poursuivre cette étude en m'aidant des différences que j'ai constatées dans l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique sur les hexylènes et leurs dérivés.

Note au sujet de l'action stimulante du manganèse sur la germination; par H. Micheels et P. De Heen.

Quelques travaux publiés au cours de ces dernières années ont montré l'influence favorable qu'exerce le sulfate de manganèse sur diverses cultures (1).

Nous nous bornerons à rappeler que M. Nagaoka (2) et G. Bertrand (3) ont employé le sulfate de manganèse comme engrais, l'un pour le Riz, l'autre pour l'Avoine. Le premier a obtenu une augmentation de rendement de 42 %; le second, de 22.5 %.

Ces résultats nous ont engagés à comparer entre elles la solution colloïdale d'étain (4) et une solution de manganèse, préparée de la même façon, au sujet de leur action sur des graines en germination.

Il nous paraît inutile de répéter ici les indications que nous avons fournies concernant la préparation de la solution colloïdale d'étain (5). Nous transcrirons deux protocoles d'expériences dans lesquelles nous nous sommes servis de grains de Froment comme matériaux d'études.

(1) Ils sont cités par G. BERTRAND, *Comptes rendus*, t. CXLI, n° 26, 26 décembre 1905.

(2) M. NAGAOKA, *On the stimulating action of manganese upon Rice*, II. (BULL. COLLEGE OF AGRICULTURE. Tokyo, 1904.)

(3) G. BERTRAND, *Sur l'emploi favorable du manganèse comme engrais*. (COMPTES RENDUS, t. CXLI, 1905, p. 1255.)

(4) Voir H. MICHEELS et P. DE HEEN, *Action de la solution colloïdale d'étain sur des graines en germination*. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], n° 7, juillet 1905.)

(5) Id., *Ibid.*

Expérience I (du 28 mars au 18 avril 1906).

	Solution d'étain.	Solution de manganèse.
Nombre de germinations (°/o).	96	96
Poids moyen des germinations (en gr.). . .	0,159	0,174
Longueur des racines (en mm.)	17	30
Longueur des feuilles (en mm.)	150	170

Expérience II (du 10 au 21 avril 1906).

	Solution d'étain.	Solution de manganèse.
Nombre de germinations (°/o).	76	80
Poids moyen des germinations (en gr.). . .	0,154	0,154
Longueur des racines (en mm.)	45	50
Longueur des feuilles (en mm.)	80	100

On ne constate pas de grande différence dans l'action des deux liquides de cultures soumis à l'expérimentation. Toutefois, cette différence est en faveur du manganèse.

Nous avons donc, dans la solution colloïdale de manganèse, un nouveau stimulant de la nutrition végétale (1).

Comme la solution colloïdale d'étain, elle joue vis-à-vis des matières de réserve emmagasinées dans les grains de froment, le rôle d'une diastase, d'un ferment.

L'existence, démontrée par nos recherches, de stimulants de la nutrition des plantes, dans certaines solutions colloïdales, ouvre une voie nouvelle dans l'étude de l'alimentation végétale et, par suite, dans celle des engrais.

Institut de physique de l'Université de Liège.

(1) Voir H. MICHEELS, *Sur les stimulants de la nutrition chez les plantes*. (BULL. DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE BOTANIQUE DE BELGIQUE, 1906.)

Contribution à l'étude optique des cristaux en lumière convergente; par G. Cesàro, professeur à l'Université de Liège.

PRÉFACE ET SOMMAIRE.

Un appareil qui permettrait de déterminer avec précision le retard d'une lame cristalline, en chaque point du champ, en lumière convergente, rendrait de grands services aux pétrographes : on comprend, en effet, qu'en repérant un certain nombre de points de la lame par rapport à son pôle, la connaissance des retards en ces différents points permettrait de déterminer la position de ce pôle relativement aux axes d'élasticité optique.

Ces recherches datent de 1894; je les ai abandonnées à plusieurs reprises, parce que les résultats pratiques obtenus avec les compensateurs habituels sont médiocres ou même illusoires. Je me décide à publier dans cet extrait :

1° Une méthode de *détermination du signe optique* d'une substance dont on possède une lame *parallèle au plan des axes optiques*.

La détermination du signe optique constitue un problème en général malaisé à résoudre pratiquement : si même on parvient à trouver une lame normale à une bissectrice, et qu'il est facile de voir si l'on a affaire à la bissectrice positive ou à la négative, il est, dans la plupart des cas, difficile, si pas impossible, de dire si l'on a devant soi la bissectrice aiguë ou la bissectrice obtuse. On verra dans ce travail que les lames se prêtant le mieux à cette détermination, et ce sont celles que d'ordinaire on néglige, sont les lames qui contiennent les deux axes optiques; on peut, à l'aide d'un compensateur

ordinaire, déterminer avec netteté où se trouve, dans une telle lame, la bissectrice aiguë, même lorsque l'angle des axes optiques est voisin de 90° . En effectuant les mesures dans certaines conditions, on peut même en déduire l'angle des axes optiques;

2° Quelques formules très intéressantes permettant, par exemple, de calculer l'angle des axes optiques dans une lame parallèle au plan de ces axes, sans connaître ni l'épaisseur de la lame, ni son indice de réfraction, ni l'indice du verre de la lentille : il suffit de connaître les retards au centre et en deux points situés sur les axes de la lame à égale distance de ce centre ; l'angle vrai des axes optiques est donné en fonction rien que de ces trois retards. Malheureusement, avec les compensateurs habituels, cette formule donne des résultats illusoires, surtout si les points où l'on mesure le retard sont trop voisins du centre ;

3° L'explication des *hyperboles excentriques* que l'on voit se mouvoir dans le champ du microscope, en lumière convergente, lorsqu'à une lame biaxe parallèle au plan des axes optiques on superpose un biseau de quartz mobile ;

4° Une seconde méthode de détermination du signe optique s'appliquant aux minéraux dont on possède des lames de clivage maniables, parallèles au plan des axes optiques. On opère sur deux lames de même épaisseur superposées à angle droit ; pour cela on partage une lame de clivage suivant une droite quelconque et l'on superpose les deux parties en dirigeant la direction de partage à angle droit dans les deux lames ; l'introduction du mica quart d'onde, en lumière convergente, indique, par l'apparition de branches hyperboliques noires, que l'on a affaire à un *cristal positif* lorsque les

sommets de ces hyperboles se trouvent sur l'axe du mica.
Par cette méthode on obtient facilement l'angle des axes optiques ;

5° Une méthode de détermination du *signe optique* d'une substance biaxe dans une *lamelle normale à un axe optique*.

OBSERVATION. — Nous exprimons les épaisseurs en *centièmes de millimètre* ; les biréfringences, en *millièmes* ; le retard, qui est le produit de l'épaisseur par la biréfringence, sera donc exprimé en *cent-millièmes de millimètre*.

I. — DÉTERMINATION DU SIGNE OPTIQUE D'UNE SUBSTANCE DONT ON POSSÈDE UNE LAME PARALLÈLE AU PLAN DES AXES OPTIQUES.

Variation du retard sur les directions des bissectrices dans une lame biaxe parallèle au plan des axes optiques.

Soit V le demi-angle des axes optiques autour de la bissectrice aiguë x (fig. 1) ; soient, sur les bissectrices, M

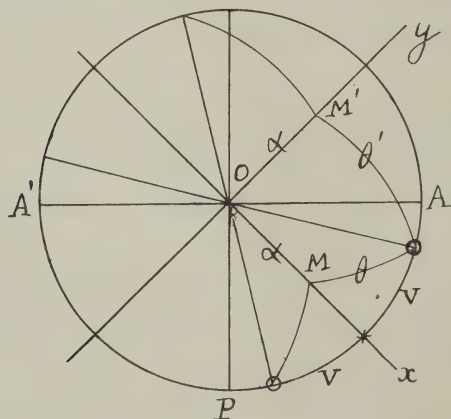


FIG. 1.

et M' deux points auxquels aboutissent des rayons ayant traversé la lame en faisant le même angle α avec la normale. Les retards en ces points seront respectivement (*)

$$r_1 = \frac{Be}{\cos \alpha} \sin^2 \theta = \frac{Be}{\cos \alpha} (1 - \sin^2 \alpha \cos^2 V) \quad (1)$$

$$r_2 = \frac{Be}{\cos \alpha} \sin^2 \theta' = \frac{Be}{\cos \alpha} (1 - \sin^2 \alpha \sin^2 V). \quad (2)$$

Or, de $V < 45^\circ$, on déduit $r_1 < r_2$, c'est-à-dire qu'en deux points situés sur les bissectrices à égale distance du centre du champ, *le retard est le plus petit sur la bissectrice aiguë*.

*
* * *

On déduit de là un moyen pour connaître où se trouve la bissectrice aiguë dans une lame parallèle au plan des axes optiques : plaçons les bissectrices à 45° des nicols croisés (fig. 1), puis faisons avancer de A vers A' un biseau de quartz parallèle, son arête en avant et de manière qu'il y ait soustraction de retards. Pour fixer les idées, supposons que la lame donne en son centre un

(*) Le retard en un point quelconque d'une lame cristalline est donné par

$$R = \frac{Be}{\cos \alpha} \sin \theta \sin \theta',$$

formule dans laquelle e est l'épaisseur de la lame; $B = n_e - n_a$, la biréfringence de la substance; α , θ , θ' , les angles que le rayon aboutissant au point considéré fait respectivement avec la normale à la lame et avec les axes optiques.

retard supérieur à $v_2 = 112,8$. Comme les points M, M' se trouvent sur une parallèle à l'arête du biseau, le quartz y soustrait à chaque instant des retards égaux ; mais, comme $r_1 < r_2$, les teintes qui apparaissent en M et M', au fur et à mesure que le quartz s'enfonce, ne sont pas les mêmes : le violet sensible v_2 apparaîtra d'abord en M, puis en M'. En continuant, on verra apparaître dans le même ordre le violet $v_1 = 57,5$, puis la teinte noire de compensation. De sorte que, dans les conditions ci-dessus, la bissectrice aiguë est celle sur laquelle les violets apparaissent d'abord.

Dans la même expérience, la direction de l'axe du biseau de quartz indique le signe des bissectrices ; de sorte que le cristal sera positif ou négatif suivant que la bissectrice aiguë coïncide avec la bissectrice positive ou avec la bissectrice négative.

On peut expérimenter ce qui précède sur une lame de clivage facile de gypse, clivage qui est parallèle au plan des axes optiques. D'ailleurs, rien qu'en examinant en lumière convergente une de ces lames de gypse teinte sensible employées dans les recherches optiques, on voit que sur la direction de la bissectrice positive la teinte vire à l'orangé vers le bord du champ et que, par conséquent, le gypse est positif.

La figure 2 (*) montre la variation du retard sur les deux bissectrices et explique pourquoi le violet, après être apparu sur la bissectrice aiguë, s'achemine sur celle-ci vers le centre, lorsque le quartz s'enfonce, puis marche

(*) Cette figure a été construite pour le gypse, pour lequel

$$2V = 58^\circ, \text{ arcs tg } V = 56^\circ 20', \text{ arcs tg}^2 V = 72^\circ 6'.$$

sur la bissectrice obtuse en se dirigeant vers le bord du champ (*). Seulement le phénomène n'a pas la régula-

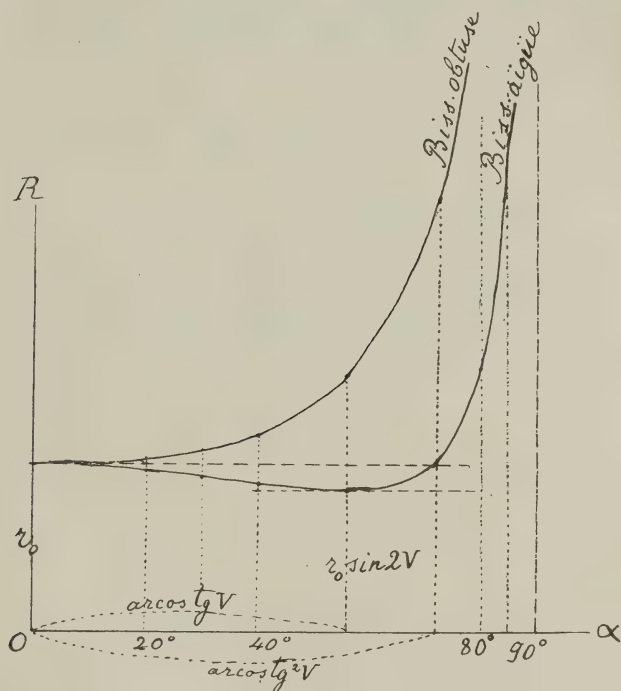


FIG. 2.

rité à laquelle on s'attendrait : les lignes d'égal retard engendrées par la marche du quartz n'ont pas pour centre

(*) La figure 2 montre que, si le champ est suffisamment étendu, ce n'est pas au bord du champ qu'apparaîtra le violet sensible sur la bissectrice aiguë, mais en son voisinage; par la marche du quartz, le violet se dirigera sur la bissectrice aiguë d'un côté vers le centre, de l'autre vers le bord du champ.

le centre du champ : leur centre se trouve rejeté sur OP (fig. 1). Nous donnerons plus loin la raison de cette irrégularité et indiquerons comment le sens du rejet peut aussi servir à déterminer le signe du cristal.

II. — PROBLÈME.

Étant donné, dans une lame biaxe parallèle au plan des axes optiques, le retard r_0 au centre et les retards r_1, r_2 en deux points situés sur les bissectrices à égale distance du centre, calculer l'angle des axes optiques.

Éliminons α entre les équations (1) et (2). A cet effet, on a successivement :

$$r_2 - r_1 = \frac{r_0}{\cos \alpha} \sin^2 \alpha \cos 2V$$

$$r_2 + r_1 = \frac{r_0}{\cos \alpha} (2 - \sin^2 \alpha) \quad (5)$$

$$(r_2 + r_1)^2 - 4r_0^2 = \frac{r_0^2 \sin^4 \alpha}{\cos^2 \alpha}$$

$$\cos 2V = \frac{r_2 - r_1}{\sqrt{(r_2 + r_1)^2 - 4r_0^2}}. \quad (4)$$

Cette formule, remarquable parce qu'elle est indépendante de l'indice et de l'épaisseur de la lame, ainsi que de l'indice du verre de la lentille, peut aussi s'écrire

$$\sin^2 2V = \frac{r_1 r_2 - r_0^2}{\left(\frac{r_2 + r_1}{2} \right)^2 - r_0^2}; \quad (5)$$

sous cette forme, elle est susceptible d'un énoncé simple :

Si dans une lame parallèle au plan des axes optiques, on soustrait le carré du retard au centre des carrés des moyennes géométrique et arithmétique des retards pris en deux points des bissectrices à égale distance du centre, la première différence divisée par la seconde donne le carré du sinus de l'angle vrai des axes optiques.

*
* * *

De ces formules on déduit quelques propriétés :

a) *Dans toute lame biaxe parallèle au plan des axes optiques, la moyenne géométrique des retards mesurés sur les bissectrices en deux points équidistants du centre est plus grande que le retard au centre.*

Effectivement, des formules (1) et (2) on déduit :

$$\frac{r_1 r_2}{r_0^2} = 1 + \left(\frac{\sin^2 \alpha \sin V \cos V}{\cos \alpha} \right)^2.$$

b) *Dans une lame uniaxe parallèle à l'axe optique, le retard au centre égale la moyenne géométrique des retards mesurés en deux points pris sur les axes de la lame à égale distance du centre:*

C'est le résultat obtenu en faisant, dans la formule précédente, $V = 0$.

c) *La moyenne arithmétique des retards pris dans une lame parallèle aux axes optiques (ou à l'axe optique dans le cas d'un uniaxe) en deux points situés sur les axes d'élasticité à égale distance du centre, est indépendante de l'angle des axes optiques : cette moyenne est la même pour n'im-*

porte quel minéral dans une lame donnant le même retard au centre, pour des rayons ayant traversé la lame sous le même angle α .

Cette propriété est exprimée par la formule (3).

*
* * *

Emploi des formules (4) et (5) pour le calcul de l'angle $2V$ dans une lame parallèle au plan des axes optiques.

Avec les compensateurs ordinaires et lorsqu'on mesure les retards à une faible distance du centre, ces formules conduisent à des résultats illusoires. On s'explique facilement ce fait, en observant que dans la formule (5),

$$\sin^2 2V = \frac{N}{D},$$

dans laquelle

$$N = r_1 r_2 - r_0^2 = r_0^2 \frac{\sin^2 2V \sin^4 \alpha}{4 \cos^2 \alpha}$$

$$D = \left(\frac{r_1 + r_2}{2} \right)^2 - r_0^2 = r_0^2 \frac{\sin^4 \alpha}{4 \cos^2 \alpha},$$

les termes sont des fractions de r_0^2 de l'ordre de $\sin^4 \alpha$, de sorte que si α est petit, les erreurs commises dans la mesure de N et D peuvent surpasser ces termes eux-mêmes et les résultats deviendront illusoires.

Ainsi, on peut se demander, en premier lieu, quelle est l'erreur ε permise dans la mesure des retards (*) pour

(*) Cette erreur est une constante pour un même compensateur et est donc indépendante de la grandeur du retard mesuré. Le compensateur que j'emploie (voir *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. XXVI, n° 8, pp. 208-227, 1893) est un biseau de quartz

que le résultat *ne soit pas illusoire*. Il faut pour cela que l'erreur commise dans la mesure de N et D (*), erreur qui est dans les deux cas

$$\delta = (r_1 + r_2 + 2r_0)\varepsilon = \frac{\varepsilon r_0}{\cos \alpha} (1 + \cos \alpha)^2, \quad (6)$$

soit inférieure à N et D, c'est-à-dire que

$$\delta < r_0^2 \frac{\sin^2 2V \sin^4 \alpha}{4 \cos^2 \alpha},$$

ou

$$\varepsilon < r_0 \frac{\sin^2 2V}{\cos \alpha} \sin^4 \frac{\alpha}{2}.$$

Ainsi, s'il s'agit d'un minéral pour lequel $2V = 60^\circ$ et que l'on mesure r_1 et r_2 à 20° du centre du champ, on a

$$\varepsilon < 0,0007257 r_0,$$

et si l'on suppose

$$r_0 = 300 \text{ (**)},$$

gradué, à l'aide duquel j'amène la teinte à estimer à un violet sensible; la grandeur de l'erreur commise dépend de la perfection avec laquelle on saisit cette teinte : pour mes yeux, qui sont très peu sensibles aux couleurs, j'admets que le retard peut être évalué à une unité près (10 unités de l'échelle de Newton habituelle).

(*) Cette valeur peut être obtenue en différenciant les valeurs de N ou D et en prenant $dr_1 = dr_2 = dr_0 = e$; comme les erreurs peuvent être commises dans des sens différents, il faut ajouter les erreurs relatives aux différents termes.

(**) C'est là une valeur maximum du retard des lames qui peuvent être employées; car, pour mesurer ce retard, il faut pouvoir ramener par soustraction la teinte, qui est un gris d'ordre supérieur, au violet 112,8; or, les biseaux de quartz dont on dispose peuvent retrancher environ 170 unités au retard de la lame.

il vient

$$\varepsilon < 0,22.$$

On voit que dans ces conditions les compensateurs qui donnent le retard à une unité près conduiront à des résultats illusoires.

En second lieu, on peut se proposer de calculer l'erreur ε permise dans la mesure des retards pour que la formule (5) donne $2V$ à moins de φ degrés près. L'erreur commise sur N et D étant donnée comme ci-dessus par la formule (6), l'erreur sur $\sin^2 2V$ sera

$$E = \delta \cdot \frac{D + N}{D^2} = 4\delta \cos^2 \alpha \frac{1 + \sin^2 2V}{r_0^2 \sin^4 \alpha} = \frac{\varepsilon \cdot \cos \alpha}{r_0 \sin^4 \frac{\alpha}{2}} (1 + \sin^2 2V).$$

L'approximation sera atteinte si, suivant le sens de l'erreur commise,

$$\sin^2 2V + E < \sin^2 (2V + \varphi),$$

$$\sin^2 2V - E > \sin^2 (2V - \varphi),$$

c'est-à-dire si

$$E < \sin(4V \pm \varphi) \sin \varphi$$

ou

$$\varepsilon < r_0 \frac{\sin^4 \frac{\alpha}{2}}{\cos \alpha} \cdot \frac{\sin(4V \pm \varphi)}{1 + \sin^2 2V} \cdot \sin \varphi. \quad (7)$$

Le degré d'exactitude nécessaire dans la mesure des retards varie avec $2V$: ainsi, si l'angle axial doit être

obtenu à 1° près, en effectuant les mesures de r_1 et r_2 à 30° du centre, on a

2V	10°	45°	90°
$\frac{\varepsilon}{r_0}$ en millionièmes	28,6	60,3	0,79
ε pour $r_0 = 300$	0,0086	0,0181	0,0002

Les substances les plus propices seront celles dont l'angle axial rend maximum le second membre de la relation (7); cet angle sera donné par

$$\cos (4V \pm \varphi) = \frac{\cos \varphi'}{3}.$$

Lorsque $\varphi < 1^\circ$, la solution diffère peu de celle de l'équation

$$\cos 4V = \frac{1}{3},$$

c'est-à-dire de

$$2V = 35^\circ 16'.$$

VÉRIFICATION. — On peut vérifier les conclusions précédentes en calculant exactement, dans un minéral connu, les valeurs de r_1 et r_2 pour diverses valeurs de α , à l'aide des formules (1) et (2) ou (3), puis supposant ces résultats obtenus par la mesure avec une certaine approximation, et enfin calculant 2V, à l'aide de ces valeurs approchées, par la formule (4) ou (5).

Considérons une lame de gypse, minéral pour lequel $2V = 58^\circ$; supposons $r_0 = 200$. En posant

$$\frac{r_2}{r_0} = m_2, \quad \frac{r_1}{r_0} = m_1,$$

on obtient

α	10°	20°	30°	40°
$m_2 + m_1$	2,000235	2,003871	2,020726	2,071451
$\frac{\sin^2 \alpha}{\cos \alpha}$	0,030619	0,124485	0,288676	0,539363
$m_2 - m_1$	0,016226	0,065967	0,152975	0,285819
m_2	1,008230	1,034919	1,086850	1,178635
m_1	0,992004	0,968952	0,933876	0,892816
r_2	201,646	206,984	217,370	235,727
r_1	198,401	193,790	186,775	178,563

Admettons que r_0 ait été mesuré exactement. Considérons le cas $\alpha = 10^\circ$ et supposons d'abord que r_1 et r_2 aient été mesurés à une unité près; on aura obtenu

$$201 < r_2 < 202,$$

$$198 < r_1 < 199;$$

suivant que l'on adopte pour r_1 et r_2 l'une ou l'autre de ces valeurs, on obtient quatre combinaisons, dont trois

donnent des résultats illusoires, vu qu'on arrive à $r_1 + r_2 \leq 2r_0$; la quatrième combinaison conduit, par la formule (4), à

$$\cos 2V = \frac{1}{\sqrt{89}}, \quad 2V = 85^{\circ}55'.$$

Si les mesures, effectuées à 10° du centre, avaient pu être obtenues à $1/10$ près :

$$201,6 < r_2 < 201,7,$$

$$198,4 < r_1 < 198,5,$$

la formule (4) eût donné, pour les trois combinaisons admissibles,

$$2V = 69^{\circ}45', \quad 68^{\circ}21', \quad 75^{\circ}21'.$$

Enfin, si l'on avait pu opérer à $1/100$ près :

$$201,64 < r_2 < 201,65$$

$$198,40 < r_1 < 198,41,$$

la même formule eût donné

$$2V = 55^{\circ}53', \quad 59^{\circ}17', \quad 59^{\circ}5', \quad 62^{\circ}7'.$$

Pour le cas où la mesure eût été effectuée à 30° du centre, on obtiendrait, suivant le degré de précision dont elle est susceptible,

$$\text{à } 1 \text{ unité près : } 2V = 50^{\circ}50', \quad 58^{\circ}4', \quad 55^{\circ}39', \quad 60^{\circ}45'$$

$$\text{à } 1/10 \text{ unité près : } 2V = 57^{\circ}20', \quad 57^{\circ}55', \quad 57^{\circ}41', \quad 58^{\circ}14'$$

$$\text{à } 1/100 \text{ unité près : } 2V = 57^{\circ}58', \quad 58^{\circ}1', \quad 58^{\circ}, \quad 58^{\circ}53'.$$

Enfin, si l'on mesurait les retards à 40° du centre, on aurait, à une unité près,

$$235 < r_2 < 236;$$

$$178 < r_1 < 179$$

et

$$2V = 56^\circ 19',5, \quad 58^\circ 21',5, \quad 57^\circ 5',5, \quad 58^\circ 58'.$$

De ce qui précède, il résulte que l'application pratique des formules (4) et (5) exige : 1° que l'on emploie des lames aussi épaisses que possible (*); 2° que l'on mesure r_1 et r_2 en des points situés aussi loin que possible du centre; 3° que la mesure soit effectuée à l'aide d'un compensateur donnant le $1/10$ (**).

*
* *
*

Cas où l'on compare des retards mesurés en des points inégalement distants du centre du champ.

Les rayons qui ont traversé la lame sous l'angle α pénètrent dans la lentille hémisphérique du collecteur sous l'angle β donné par

$$\sin \beta = \frac{n}{n_v} \sin \alpha,$$

n et n_v étant respectivement les indices de la substance

(*) En tenant compte de l'observation faite en note page 299.

(**) Cependant la dernière expérience paraît pouvoir être réalisée même avec un compensateur ordinaire, car il est vrai que l'angle limite du gypse est de $41^\circ 4',5$, mais l'interposition d'un liquide entre la lame et la lentille de l'objectif peut faire monter cet angle jusqu'à $84^\circ 30'$. La difficulté consiste dans la mesure du retard en des points aussi excentriques.

et du verre, et viennent former image en un point de la sphère focale de la lentille.

Lorsqu'il s'agit de comparer les retards de deux points situés à égale distance du centre du champ, les formules (1) et (2) suffisent, parce qu'en ces points les β étant égaux, les α le sont aussi; mais il n'en est pas de même lorsqu'il faut comparer les retards de points situés à des distances quelconques du centre : il faut tenir compte de ce que la figure sur laquelle on exécute les mesures est la projection sur le plan du réticule de l'image sphérique produite par la lentille du collecteur. Dans cette projection, le point qui correspond au faisceau de rayons parallèles ayant traversé la lame sous l'angle α , se trouve à une distance du centre donnée par

$$r = Cn \sin \alpha,$$

C étant une constante propre à l'appareil optique employé. Si donc on désigne par x (fig. 1) la distance au centre d'un point M situé sur la bissectrice aiguë, il suffira pour avoir la variation du retard avec x , de remplacer dans (1)

$$\sin \alpha = \frac{x}{Cn}.$$

On obtient

$$R_1 = \frac{Be}{Cn\sqrt{C^2n^2 - x^2}}(C^2n^2 - x^2 \cos^2 V), \quad (1')$$

et, pour la bissectrice obtuse,

$$R_2 = \frac{Be}{Cn\sqrt{C^2n^2 - y^2}}(C^2n^2 - y^2 \sin^2 V). \quad (2')$$

La variation des retards sur les deux bissectrices est,

dans ce cas, représentée par la figure 3 (*), dans laquelle

$$Oc = Cn$$

$$Oa = Cn \frac{\sqrt{\cos 2V}}{\cos V}$$

$$Ob = Cn \frac{\sqrt{\cos 2V}}{\cos^2 V}$$

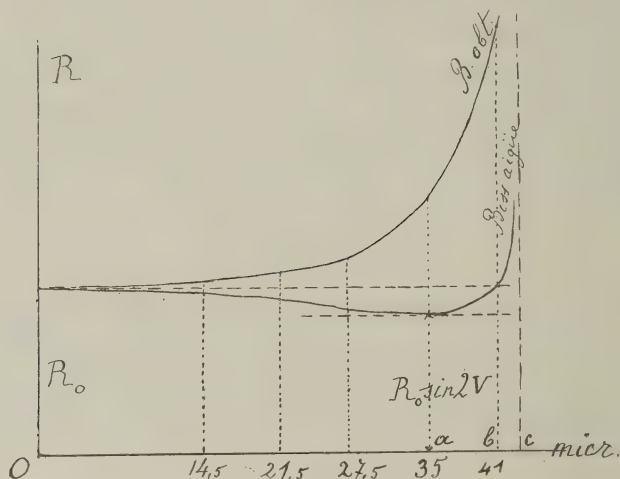


FIG. 3.

Cette figure montre que si le champ est suffisamment étendu, on doit voir que sur la *bissectrice aiguë* le retard diminue d'abord lorsqu'on s'éloigne du centre, passe par un minimum, puis augmente; ce minimum est $R_0 \sin 2V$, si R_0 est le retard au centre; ainsi,

Le retard minimum observé sur la bissectrice aiguë divisé

(*) Cette figure se rapporte au gypse : $2V = 58^\circ$, $n = 1,522$; la constante est $C = 28,306$, de sorte que $Oc = 43,08$; le rayon du champ, $\rho = Cn = 42,87$, est un peu inférieur à Oc .

par le retard au centre égale le sinus de l'angle vrai des axes optiques.

Un observateur dont les yeux sont très sensibles aux couleurs pourra probablement observer le fait en opérant sur une lame de gypse teinte sensible (112,8) préparée de manière qu'elle donne en lumière parallèle une teinte bien uniforme : en la plaçant à 45°, en lumière convergente et interposant une goutte d'iodure de méthylène ou d'huile de cèdre entre la lame et l'objectif, on verra sur la bissectrice aiguë, en s'éloignant du centre, la teinte descendre jusqu'à l'orangé 95,7, puis virer au rouge et tendre vers le violet qu'elle doit atteindre vers le bord du champ : le rayon du champ étant représenté par 45 divisions micrométriques, l'orangé sera atteint vers la division 35 et le violet vers la division 41.

On pourra peut-être, à l'aide de cette propriété, obtenir l'angle axial dans une lame parallèle au plan des axes optiques.

Le retard minimum est d'autant plus petit et plus éloigné du centre que $2V$ est plus petit ; pour un uniaxe, il n'y a plus de minimum et la courbe en R_1 devient elliptique.

*
* * *

Si dans les formules (1)' et (2)' on fait $y = x$, et qu'on élimine x entre les deux équations, on retombe sur la formule (5)

$$\sin^2 2V = \frac{R_1 R_2 - R_0^2}{\left(\frac{R_1 + R_2}{2}\right)^2 - R_0^2},$$

ce qui doit être d'après les considérations précédentes (p. 305).

III. — APPARENCES OPTIQUES PRODUITES PAR LA SUPERPOSITION D'UN BISEAU DE QUARTZ, PARALLÈLE A L'AXE, A UNE LAME CRISTALLINE PARALLÈLE AU PLAN DES AXES OPTIQUES, EN LUMIÈRE CONVERGENTE.

Si l'on place une lame parallèle au plan des axes optiques, par exemple une lame de gypse teinte sensible, avec ses axes à 45° , en lumière convergente, puis qu'on introduit, dans l'ouverture *ad hoc* pratiquée dans le microscope un peu au-dessus de la base de l'objectif, un biseau de quartz parallèle, lorsque le biseau se meut, on aperçoit des hyperboles excentriques manœuvrant dans le champ du microscope.

L'explication de ce phénomène se base sur les deux faits suivants :

1° Si l'on place sur la platine du microscope, en lumière convergente, un biseau de quartz, à 45° . et qu'on le fait avancer de manière que le retard aille en augmentant au centre du champ, on voit, conformément à ce qui a été dit dans les pages précédentes, les couleurs de l'échelle de Newton apparaître d'abord sur la normale à l'axe (*), puis marcher vers le centre, puis sortir par l'axe. En définitive, ce sont les lignes d'égal retard, rendues légèrement excentriques par le fait que le retard n'est pas tout à fait le même aux extrémités d'un diamètre du champ (à cause de la différence d'épaisseur), qui apparaissent; ainsi, à un moment donné, on voit apparaître les bandes $v_1 = 57,5$ sous forme d'hyperbole ayant ses sommets vers les extrémités de la normale à

(*) Bissectrice obtuse où les retards sont les plus grands.

l'axe optique, bandes qui s'avancent vers le centre, puis se dirigent vers les bords du champ, les sommets parcourant alors l'axe optique lui-même. Si l'on continue, la bande $v_2 = 112,8$ apparaît et suit le même chemin.

2° Si, en second lieu, on place le biseau de quartz dans l'ouverture pratiquée au-dessus de l'objectif et que l'on répète l'expérience précédente, on voit que les bandes d'égal retard se réduisent très sensiblement à des droites parallèles à l'arête du biseau. Cela est dû à ce que les rayons ne sont plus aussi convergents que dans la première expérience, de manière que le retard est le même là où l'épaisseur est la même.

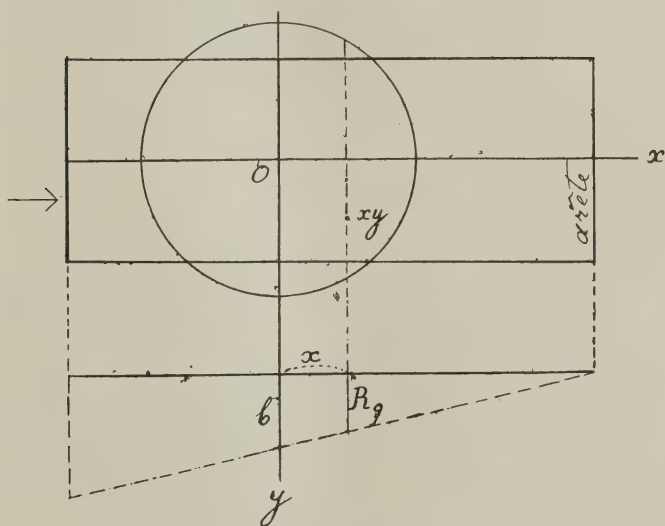


FIG. 4.

En supposant le biseau *immobile* dans une certaine position et désignant par b le retard apporté par le biseau, dans cette position, au centre du champ (fig. 4),

Le retard en un point quelconque M (fig. 5) sera

$$R = \frac{Be}{\cos \alpha} \sin \theta \sin \theta',$$

ou

$$R = \frac{Be}{\cos \alpha} \sqrt{\{1 - \sin^2 \alpha \cos^2 (\mu + \omega - 45^\circ)\} \{1 - \sin^2 \alpha \cos^2 (45^\circ + \omega - \mu)\}}.$$

Si l'on développe le second membre par rapport aux puissances croissantes de $\sin \alpha$ et que l'on néglige les termes à partir de celui en $\sin^4 \alpha$, on obtient

$$R = Be(1 - \sin \mu \cos 2\omega \sin^2 \alpha).$$

Dans le réticule on a

$$x = Cn \sin \alpha \cos \mu, \quad y = Cn \sin \alpha \sin \mu$$

et, par conséquent,

$$R = Be \left(1 - \frac{xy}{C^2 n^2} \cos 2\omega \right).$$

Introduisons à présent le biseau de quartz avec son axe normal à la bissectrice positive, en une *position fixe*, déterminée par une certaine valeur de b ; les ellipses de section étant croisées avec celle du quartz en tous les points, il va y avoir soustraction de retard partout; seulement le retard soustrait variera d'un point à un autre suivant la formule (8); de sorte que le retard résultant au point (x, y) sera

$$R = Be \left(1 - \frac{xy}{C^2 n^2} \cos 2\omega \right) + mx - b. \quad (9)$$

Si l'on considère l'ensemble des points pour lesquels

R a la même valeur, on voit qu'il constitue une *hyperbole excentrique* dont le centre se trouve sur l'axe des y , c'est-à-dire sur celui des fils du réticule qui est parallèle à l'arête du biseau.

L'ordonnée du centre a pour valeur

$$y_0 = \frac{C^2 n^2 m}{Be \cos 2\omega}. \quad (10)$$

On voit que le centre se trouve sur $+y$ lorsque $\cos 2\omega > 0$, c'est-à-dire *lorsque le cristal est positif* et sur $-y$ lorsque le cristal est négatif.

Pour énoncer commodément cette propriété, considérons la flèche du quartz indiquant son axe; ses extrémités se trouvent sur deux parties du biseau d'épaisseurs différentes; on peut dire (fig. 6) : *le cristal sera positif ou*

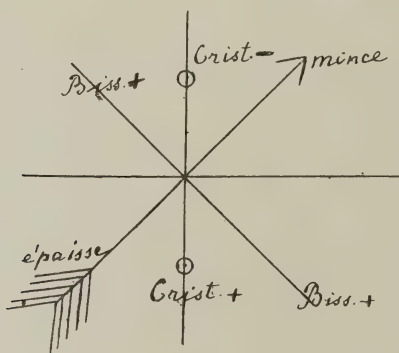


FIG. 6.

negatif, suivant que le centre des hyperboles est rejeté dans l'angle que la bissectrice positive fait avec l'extrémité épaisse ou l'extrémité mince de l'axe du quartz.

Si l'on fait mouvoir le biseau, y_0 reste constant, de sorte que *toutes les hyperboles qui apparaissent pendant la marche du biseau ont même centre et mêmes asymptotes*, dont l'une coïncide avec y .

*
* * *

Considérons, en particulier, la ligne noire de compensation, correspondant à $R = 0$; son équation est

$$\frac{xy}{C^2 n^2} \cos 2\omega - \frac{m}{Be} x + \frac{b}{Be} - 1 = 0.$$

Si on la rapporte à des axes parallèles passant par le centre, on obtient

$$xy = \frac{C^2 n^2 (Be - b)}{Be \cos 2\omega}. \quad (11)$$

Le biseau étant introduit l'arête en avant, au commencement b est très petit et l'on a

$$b < Be;$$

en supposant le cristal positif, l'axe réel de l'hyperbole

$$a = Cn \sqrt{\frac{Be - b}{Be \cos 2\omega}} \quad (12)$$

se trouvera sur la droite $y = x$, c'est-à-dire sur la direction de la bissectrice positive; à mesure que le biseau s'enfonce, b augmente, a diminue et l'hyperbole s'avance vers le centre qu'elle atteint au moment où

$$b = Be;$$

à ce moment l'équation (11) se scinde en

$$x = 0, \quad y = 0,$$

c'est-à-dire que l'hyperbole se transforme en deux barres noires dont l'une est excentrique par rapport au champ (fig. 7). A partir de ce moment, comme

$$b > Be,$$

l'hyperbole aura son axe transverse sur la droite $y = -x$; lorsque le mouvement est rapide, on la voit brusquement changer de quadrant et passer de 5 en 7 et, comme à mesure que b augmente la valeur de l'axe transverse augmente, on verra les sommets s'éloigner du centre sur la droite $y = -x$, puis disparaître du champ.

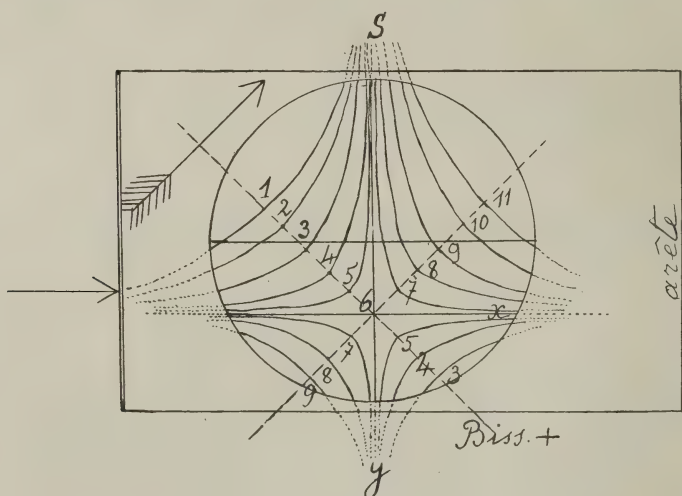


FIG. 7.

La figure 7 indique schématiquement les positions

successives qu'occupe l'hyperbole noire pendant le mouvement du biseau, positions marquées 1, 2, etc.; la position 6 correspond à la croix noire.

*
* *

La même explication s'applique à la marche des hyperboles violettes v_1 et v_2 , dont les équations s'obtiennent en remplaçant dans (9) R respectivement par 57,5 et 112,8. Les axes transverses des hyperboles, correspondant à un retard quelconque R, s'obtiennent en remplaçant dans (12) b par $b + R$; ainsi, pour l'hyperbole violette v_1 , on aura

$$a = Cn \sqrt{\frac{Be - b - 57,5}{Be \cos 2\omega}};$$

cette hyperbole aura son axe transverse sur la bissectrice positive tant que

$$b < Be - 57,5;$$

lorsque le quartz s'enfonce, les sommets marcheront vers le centre, qu'ils atteindront lorsque

$$b = Be - 57,5;$$

à ce moment, la ligne se transforme en une *croix violette* v_1 , etc. L'ordre d'apparition est évidemment v_2 (*), puis v_1 , puis la ligne noire de compensation.

(*) Pour voir apparaître les trois lignes, il faut employer une lame de gypse dont le retard est supérieur à 112,8, mais assez mince pour pouvoir être compensée par le biseau, par exemple une lame dont l'épaisseur soit environ 15; avec la lame teinte sensible, on ne verra naturellement que v_1 et l'hyperbole noire.

*
* * *

Pour un uniaxe parallèle à l'axe optique, les conclusions sont identiques : la formule (10) donnera

$$y_0 = \pm \frac{C^2 n^2 m}{Be}$$

suivant que $2\omega = 0^\circ$ ou 180° , c'est à-dire suivant que le cristal est positif ou négatif.

*
* * *

On peut observer que y_0 (10) varie d'une manière très sensible avec 2ω ; plus la figure est excentrique, plus l'angle axial est grand : pour $2\omega = 90^\circ$, $y_0 = \infty$ et

$$R = Be + mx - b,$$

de sorte que les lignes d'égal retard deviennent des droites parallèles à l'arête du biseau.

Dans une lame mince de basalte labradorique d'Islande, j'ai pu trouver une belle plage h^1 de périclase, avec *clivages* g^1 (*) et *terminaison* e^1 (fig. 8); par la superposition du biseau de quartz, elle donne des lignes presque droites ($2V = 87^\circ$); mais le sens de leur faible inclinaison sur l'arête du biseau indique le sens du rejet du centre et

(*) Comme ordinairement les cassures des plages de périclase sont parallèles à h^1 , on est d'abord tenté d'orienter cette plage d'une façon toute différente; la position des axes d'élasticité, l'angle $g^1 e^1$ et l'apparence optique en lumière convergente indiquent la vraie orientation.

montre que le périodot est positif. Pour s'imaginer son apparence optique, il suffit de supposer, dans la figure 7, que le point 6 et la droite x descendent fortement vers le

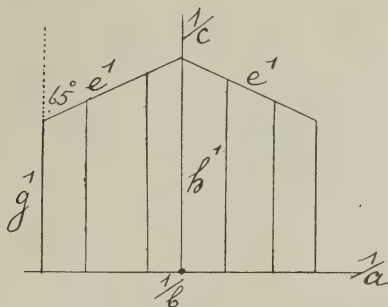


FIG. 8.

bas. Ce qui est surtout sensible, lorsque le quartz est enfoncé assez rapidement, c'est le mouvement de l'hyperbole au moment où elle change de quadrant : elle paraît basculer autour d'un point S, situé sur y , du côté opposé à celui où le rejet du centre s'est effectué.

IV. — DÉTERMINATION DU SIGNE OPTIQUE D'UN BIAXE PAR L'EXAMEN EN LUMIÈRE CONVERGENTE DE DEUX LAMES D'ÉGALE ÉPAISSEUR, CROISÉES A ANGLE DROIT.

Divisons une lame parallèle au plan des axes optiques en deux, suivant une ligne quelconque, et superposons les deux parties à angle droit, en ayant soin de ne pas retourner une des lames pendant cette opération ; plaçons l'ensemble à 45° en lumière convergente, puis superposons-lui un biseau de quartz.

Considérons sur l'une des lames deux points M et M' (fig. 9) situés sur les bissectrices à égale distance du centre; soient r_p le retard en M, situé sur la *bissectrice posi-*

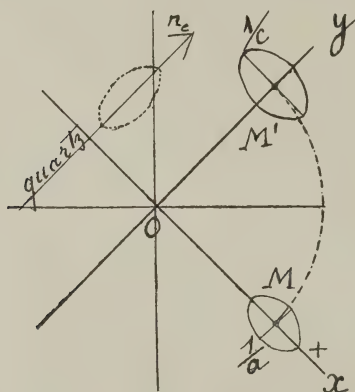


FIG. 9.

tive, r_n le retard en M'. L'ellipse de section, au point M, a son grand axe dirigé suivant le rayon du champ, tandis qu'en M', ce grand axe est normal au rayon; ces deux ellipses, qui ont donc actuellement leurs axes de même nom parallèles, viendront se croiser à angle droit lorsqu'une des lames aura tourné de 90° par rapport à l'autre, et nous aurons en M, aussi bien qu'en M', deux retards r_p et r_n qui se retranchent. Le quartz, introduit perpendiculairement à x , ajoutera son retard R_q au retard de celle des lames qui, au point considéré, a son ellipse dirigée comme la sienne, de sorte que les retards résultants seront

$$\begin{aligned} \text{en M :} & \quad R_q + r_n - r_p \\ \text{en M' :} & \quad R_q + r_p - r_n. \end{aligned}$$

Si nous supposons le cristal *positif*, c'est-à-dire si la *bissectrice positive* est la *bissectrice aiguë*, sur laquelle nous avons vu que les retards sont plus petits à une même distance du centre, on aura

$$r_p < r_n,$$

et, par conséquent, le retard en M' sera plus petit qu'en M , et lorsque le quartz, en s'avancant, fournira un retard

$$R_q = r_n - r_p,$$

les retards deviendront

$$\text{en } M : \quad 2(r_n - r_p)$$

$$\text{en } M' : \quad 0,$$

et il apparaîtra en M' une hyperbole noire dont les sommets se trouvent sur l'axe du quartz.

Dans le cas d'un cristal négatif,

$$r_n < r_p,$$

et l'axe transverse de l'hyperbole noire sera normal à l'axe du quartz (fig. 10).

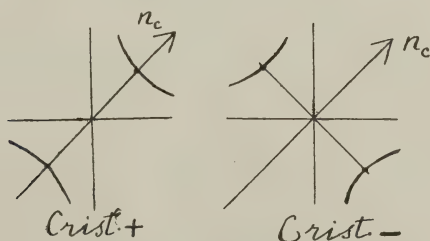


FIG. 10.

*
* * *

L'avantage de cette méthode est que l'on peut y employer des lames très épaisses, et même plus l'épaisseur est grande, plus le résultat est sensible, car les sommets de l'hyperbole noire se rapprochent du centre. Avec la méthode décrite au commencement de ce mémoire, il faut, au contraire, employer des lames assez minces pour être influencées par le quartz compensateur. En outre, cette nouvelle méthode se prête fort bien à la mesure de l'angle axial.

*
* * *

Mesure de l'angle des axes optiques.

Les formules (1) et (2) donnent, pour le retard en un point M des bissectrices superposées, où aboutit un rayon ayant traversé les deux lames sous l'angle α ,

$$R = r_2 - r_1 = \frac{R_0}{\cos \alpha} \sin^2 \alpha \cos 2V,$$

formule dans laquelle R_0 est le retard au centre d'une seule lame; on en déduit

$$\cos 2V = \frac{R}{R_0} \cdot \frac{\cos \alpha}{\sin^2 \alpha};$$

quant à l'angle α , si r est la distance OM mesurée au micromètre, il se calcule par la formule

$$\sin \alpha = \frac{r}{Cn}.$$

Voici deux expériences; le gypse convient particulièrement : il suffit d'en briser entre les doigts une lame g^1

épaisse, suivant le clivage vitreux h^1 , clivage qui s'effectue nettement sans que la lame se plie, et de superposer les deux parties en dirigeant la ligne de séparation obtenue, à angle droit dans les deux lames, en ayant soin de ne pas retourner l'une d'elles; on vérifie et perfectionne l'arrangement au microscope, en lumière parallèle, en choisissant la plage qui, dans les parties superposées, est parfaitement obscure dans n'importe quelle position de la platine.

On passe alors en lumière convergente : on obtient une figure d'une grande netteté (fig. 11) : croix noire (ligne

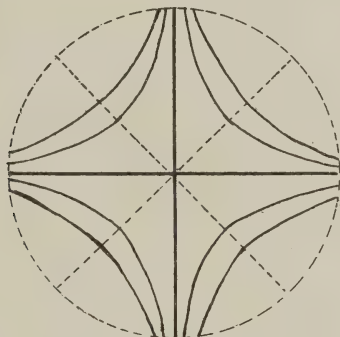


FIG. 11.

de retard nul) et hyperboles d'égal retard; on dispose la figure avec la croix noire parallèle aux sections des nicols; dans cette position, les bissectrices sont à 45° de ces sections.

Première expérience. — Lame de plus d'un millimètre d'épaisseur, dont on a mesuré l'indice par la double mise au point :

$$e = 154, \quad e' = 87, \quad n = \frac{e}{e'} = 1,54.$$

Introduction d'un mica quart d'onde, dont le retard $R = 15$ a été déterminé au préalable à l'aide du quartz compensateur.

Les sommets de l'hyperbole noire qui apparaît se trouvent à une distance du centre

$$r = 6 \text{ divisions du micromètre.}$$

On a donc

$$\sin \alpha = \frac{6}{C \times 1,54} (*), \quad \alpha = 7^{\circ}54'40'', \quad R_0 = 9 \times 154,$$

$$\cos 2V = \frac{15}{1206} \cdot \frac{\cos \alpha}{\sin^2 \alpha}, \quad 2V = 55^{\circ}42'.$$

Seconde expérience. — $e = 78$. On a admis l'indice théorique 1,522.

Le quartz compensateur a donné un retard $R = 55,5$ à une distance $r = 16$.

On obtient

$$\alpha = 21^{\circ}48', \quad 2V = 57^{\circ}58'5.$$

Cette méthode me semble susceptible de précision en employant un biseau gradué de manière à savoir, pour une position fixée par la vis micrométrique, le retard qu'il apporte en chaque point du champ, et en se servant de lames très épaisses. Il y a cependant un point qui ne permettra pas de pousser la précision aussi loin qu'on pourrait le désirer : c'est la détermination de R_0 , qui ne peut être tirée d'une mesure effectuée sur la lame épaisse; R_0

(*) $\log C = 1,4518816$. La biréfringence du gypse, qui est 9, est censée avoir été déterminée dans une lame plus mince.

doit être déduit de la biréfringence obtenue à l'aide d'une lame assez mince pour être influencée par le quartz compensateur. On commet donc sur R_0 une erreur d'autant plus grande que l'épaisseur de la lame employée à la détermination de $2V$ est plus grande que celle employée à la mesure de la biréfringence.

V. — DÉTERMINATION DU SIGNE OPTIQUE D'UN BIAXE
DANS UNE LAME NORMALE A UN AXE OPTIQUE.

En plaçant la lame de manière que la trace du plan des axes optiques bisseque l'angle fait par les sections des nicols, on peut d'abord voir très facilement de quel

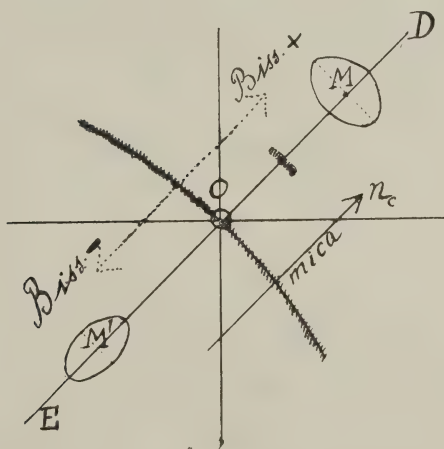


FIG. 12.

côté de la normale vient déboucher la *bissectrice positive* : l'ellipse de section en un point M (fig. 12) situé du côté

de la bissectrice positive, a son grand axe normal à la trace DE du plan des axes optiques, tandis qu'en un point M' situé du côté de la bissectrice négative, l'ellipse a son grand axe dirigé suivant cette trace. Si donc on introduit un quart d'onde, avec son axe dirigé suivant DE, il y aura soustraction du côté +, addition du côté — et, à une faible distance du centre, là où le retard est $\frac{\lambda}{4}$, il apparaîtra une *tache noire du côté de la bissectrice positive*; à peu près à la même distance du centre, du côté de la bissectrice négative, le retard deviendra $\frac{\lambda}{2}$ et le champ s'y teindra en blanc jaunâtre.

Pour déterminer le signe optique du cristal, il reste à savoir si le second axe optique vient rencontrer le réticule du côté D ou du côté E : dans le premier cas, le cristal sera positif; dans le second, la bissectrice aiguë sera la négative. Considérons, à cet effet, les retards R

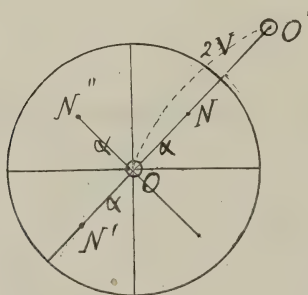


FIG. 13.

et R' en deux points N, N' situés (fig. 13) à la même distance α du centre, le point N étant celui qui se trouve

du côté de la *bissectrice aiguë*; on a

$$R = Be \operatorname{tg} \alpha \sin(2V - \alpha) \quad (*) \quad (15)$$

$$R' = Be \operatorname{tg} \alpha \sin(2V + \alpha); \quad (14)$$

on en déduit

$$R' - R = 2Be \sin \alpha \operatorname{tg} \alpha \cos 2V,$$

quantité essentiellement positive; de sorte qu'à égale distance du centre *le retard est plus petit du côté de la bissectrice aiguë*.

Pour connaître le signe optique du cristal, il reste donc à déterminer si, à égale distance du centre, le retard est plus petit du côté où le quart d'onde a produit la tache noire ou bien de l'autre côté.

Si l'on pense à la forme approximativement circulaire attribuée d'ordinaire aux lignes d'égal retard d'une lame normale à un axe optique, on croira, de prime abord, que le problème ne peut être résolu pratiquement; mais on va voir que dans certains cas cette approximation n'est guère admissible lorsqu'on s'éloigne du centre du champ.

*
* *

Variation du retard sur la trace du plan des axes optiques dans une lame normale à l'un de ces axes.

(*) Cette formule suppose le pôle O' du second axe optique situé hors du champ; pour l'appliquer à un uniaxe, par exemple, il faudrait d'abord écrire $\sin(\alpha - 2V)$.

Considérons une lame d'augite d'épaisseur 4 (*); on a, pour cette substance,

$$2V = 60^\circ, \quad B = 22, \quad n = 1,712;$$

calculons les retards en différents points de la trace du plan des axes optiques par les formules (13) et (14), qui deviennent dans ce cas

$$R = 88 \operatorname{tg} \alpha \sin (60^\circ - \alpha)$$

$$R' = 88 \operatorname{tg} \alpha \sin (60^\circ + \alpha);$$

calculons aussi les distances

$$x = Cn \sin \alpha \quad (15)$$

auxquelles se trouvent, sur l'échelle micrométrique, les points considérés :

α	R	R'	x
10°	11,9	14,6	8,4
20°	20,6	31,5	16,6
30°	25,4	50,8	24,2
40°	25,3	72,7	31,1
50°	18,2	98,6	37,1
60°	0	132	42

(*) Sous cette épaisseur, on peut faire abstraction de la couleur propre au minéral.

En examinant ce tableau, on voit que les lignes d'égal retard ne sont pas des cercles : en supposant le microscope éclairé par de la lumière violette, $\lambda = 59$, la première ligne obscure d'égal retard coupera la trace du plan des axes optiques, du côté de la bissectrice obtuse, entre les divisions 17 et 24 du micromètre, tandis qu'elle ne coupera pas cette trace du côté de la bissectrice aiguë, où le retard ne peut monter au-dessus de 26.

En lumière blanche, l'apparence optique d'une telle lame indiquera nettement de quel côté se trouve la bissectrice aiguë, car, sur la trace du plan des axes optiques, de ce côté, la teinte montera tout au plus au blanc, en s'éloignant du centre, tandis que de l'autre côté on apercevra certainement le jaune, puis l'orangé, puis le violet, etc.

Une mesure de retards, à une unité près, à la distance de 30° , pourra donner une valeur approximative de l'angle axial, par la formule

$$\operatorname{tg} 2V = \operatorname{tg} \alpha \cdot \frac{R' + R}{R' - R},$$

déduite de (13) et (14), la formule (15) permettant de calculer α à l'aide de la lecture x faite au micromètre.

*
* *
*

Maximum de R. — Le retard est susceptible d'un maximum du côté de la bissectrice aiguë : en égalant à

zéro la dérivée de R (15), on obtient l'équation

$$\operatorname{tg}^3 \alpha + 2 \operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} 2V = 0, \quad (16)$$

de laquelle on tire

$$\operatorname{tg} \alpha = \sqrt[3]{\sqrt{\frac{1}{4} \operatorname{tg}^2 2V + \frac{8}{27}} + \frac{1}{2} \operatorname{tg} 2V} - \sqrt[3]{\sqrt{\frac{1}{4} \operatorname{tg}^2 2V + \frac{8}{27}} - \frac{1}{2} \operatorname{tg} 2V}.$$

Pour l'augite, $2V = 60^\circ$, on obtient

$$\alpha = 34^\circ 52' 13''$$

et pour le retard maximum,

$$R_m = 26,04.$$

La valeur de α à laquelle correspond le maximum du retard est indépendante de l'épaisseur de la lame et de la biréfringence du minéral, ainsi que de son indice (*) : elle ne dépend que de la valeur de l'angle axial. Le point pour lequel ce maximum a lieu représente un *point remarquable de la surface d'égal retard* (**).

*
* * *

La figure 14 représente la variation de R dans l'augite, la hornblende et le périclote; on a pris comme abscisses

(*) Naturellement, dans le réticule, la distance à laquelle le maximum a lieu dépend de l'indice.

(**) Voir le dernier paragraphe.

les valeurs de α ; si l'on voulait représenter la variation dans le réticule, il faudrait prendre pour abscisses les valeurs de x inscrites dans le tableau qui suit, tout en conservant les mêmes ordonnées. On a supposé $e = 4$.

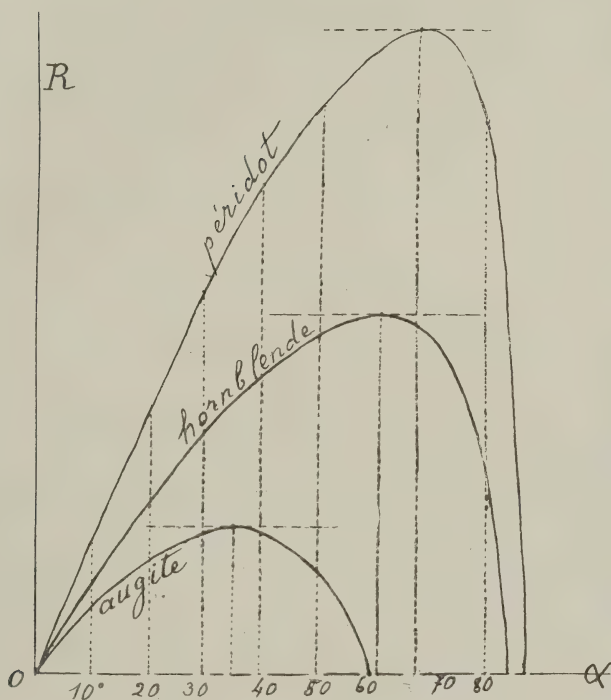


FIG. 14.

H O R N B L E N D E				P É R I D O T			
B = 23; 2V = 84°; n = 1,642.				B = 36; 2V = 87°; n = 1,678.			
α	R	R'	x	α	R	R'	x
40°	45,6	46,2	8,4	40°	24,7	25,2	8,2
20°	30,4	32,5	15,9	20°	48,2	50,4	16,2
30°	43	48,5	23,2	30°	69,7	74,4	23,7
40°	53,6	64	29,9	40°	88,4	96,5	30,5
50°	61,3	78,9	35,6	50°	103,3	117	36,4
60°	64,8	93,7	40,3	60°	113,2	135,8	41,4
61°2'23"	64,85		40,67	67°34'40"	116,05		43,91
70°	61,2	110,8	43,7	70°	115,7	154,6	44,6
80°	36,4	143,8	45,8	80°	99,5	183,7	46,8
84°	0	182	46,2	87°	0	287,2	47,4

*
* * *

Une formule théorique, analogue à la formule (4) donnant l'angle axial rien qu'en fonction de trois retards mesurés dans une lame normale à un axe optique, peut être obtenue en introduisant le retard R'' en un troisième point N'' (fig. 13) situé sur la normale à la trace du plan des axes optiques, à la même distance α que les deux premiers. On a

$$R'' = Be \operatorname{tg} \alpha \sqrt{1 - \cos^2 \alpha \cos^2 2V};$$

en éliminant α et Be entre cette équation et les équations (13) et (14), on obtient

$$\cos 2V = \frac{R' - R}{\sqrt{4R'^2 - (R' + R)^2}}.$$

*
* * *

Apparence optique d'une lame passant par l'axe d'élasticité moyenne. Un plan quelconque BC (fig. 15) normal au plan des axes optiques et tangent intérieurement à la surface d'égal retard, coupe celle-ci suivant une courbe ayant la forme d'un ∞ à branches généralement inégales, dont le nœud se trouve au point de contact D . Une lame à faces parallèles, dont la face supérieure serait BC et l'inférieure passerait par O , aura cette lemniscate (*) pour ligne de retard R (**), si R est le retard commun à tous les points de la surface considérée; on sait que les lignes dont le retard est plus petit que R seront, dans cette lame, semblables aux sections faites dans la sur-

(*) J'emploie ce mot pour abrégé.

(**) Cette ligne sera obscure entre les nicols croisés si $R = k\lambda$.

angles que sa direction fait avec les axes optiques, l'équation de la surface d'égal retard est

$$R = B\rho \sin \theta \sin \theta' ;$$

sa section par le plan des axes optiques, donnée par $\theta = V - \omega$, $\theta' = V + \omega$, a pour équation

$$\frac{R}{B} = m = \rho (\sin^2 V - \sin^2 \omega),$$

ou, en prenant pour axes les bissectrices,

$$y^2 \sin^2 V - x^2 \cos^2 V = m \sqrt{x^2 + y^2}. \quad (17)$$

En dérivant, et en observant que le coefficient angulaire de BC, normale à OA, est $\operatorname{tg} V$, il vient

$$y \operatorname{tg} V \sin^2 V - x \cos^2 V = m \frac{x + y \operatorname{tg} V}{\sqrt{x^2 + y^2}}. \quad (18)$$

En éliminant m entre (17) et (18), et en observant que

$$\frac{y}{x} = \operatorname{tg} \omega,$$

on arrive à l'équation en $\operatorname{tg} \omega$:

$$2(\operatorname{tg}^5 V - \operatorname{tg} \omega)(1 + \operatorname{tg}^2 \omega) = (\operatorname{tg} \omega + \operatorname{tg} V)(\operatorname{tg}^2 V - \operatorname{tg}^2 \omega),$$

équation qui se simplifie si l'on prend pour inconnue l'angle que la droite cherchée OD fait avec la normale à la lame,

$$\alpha = V + \omega ;$$

on obtient

$$\operatorname{tg}^5 \alpha + 2 \operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} 2V = 0,$$

qui est précisément l'équation (16) obtenue précédemment par la recherche du maximum du retard.

* * *

On peut calculer facilement l'épaisseur qu'il faut donner à une lame d'augite pour qu'elle présente cette lemniscate comme première ligne obscure d'égal retard en lumière jaune $\lambda = 55,1$. De $2V = 60^\circ$, on déduit

$$\alpha = 34^\circ 52' 15'';$$

et comme $B = 22$, il vient

$$m = \frac{55,1}{22} = \rho \sin \alpha \sin (2V - \alpha),$$

$$e = \rho \cos \alpha = \frac{55,1}{22 \operatorname{tg} \alpha \sin (60^\circ - \alpha)} = 8,465;$$

l'épaisseur devrait donc être sensiblement de 8,5 centièmes de millimètre.

Le rayon de la sphère sur laquelle se trouve l'image étant 42,87, le nœud de la lemniscate se trouvera dans le réticule à une distance du centre du champ représentée par 27,71. Ce nœud pourrait être visible dans l'air, l'angle limite de l'augite étant de $35^\circ 44'$, mais il deviendra certainement visible en interposant une goutte de liquide entre la lame et l'objectif. L'image sera très déformée dans le réticule : tandis que BD correspondra à 42 divisions du micromètre, CD occuperait 16 divisions, si le point C était visible ; mais le pôle i' de l'axe optique A' se trouve presque à la limite extrême du champ possible. Dans la boucle BD, on aura

$$iB = 14, \quad iD = 28$$

et, normalement au plan des axes, l'ordonnée en i sera de 15 divisions du micromètre.

Action de l'état particulière sur les cultures microbiennes ;
par P. Harekman.

Les anciennes théories ne donnent pas d'explications satisfaisantes de l'action prodigieuse des microbes. Les théories ioniques de De Heen rendent compte de leur énergie considérable.

Ce savant physicien a démontré que dans la solution particulière l'élément actif est l'atome, qui se trouve dans un état d'équilibre instable.

L'atome, dans son état d'équilibre stable, peut se représenter par le tourbillon (fig. 1); sa dimension limite est la droite; donc, si la dimension limite de la particule tend vers le point et non vers la droite, son équilibre ionique est compromis.

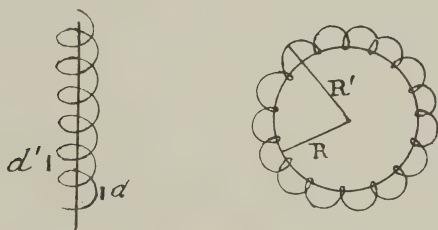


FIG. 1 et 2.

En effet, dans la figure 2, représentant une particule, nous remarquons que l'inégalité des rayons R et R' amène le déséquilibre.

Dans l'atome instable, les distances d et d' de deux spires consécutives (fig. 1) cessent d'être les mêmes,

d'où apparition d'un état d'équilibre ionique instable de l'atome représenté par les ions a, b, c, d, e, f, g, h (fig. 3).

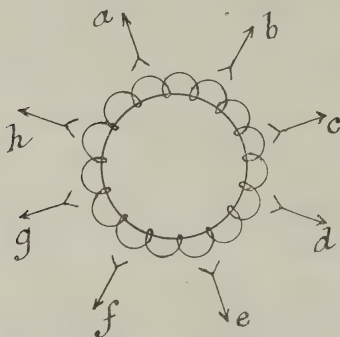


FIG. 3.

L'état instable représente la surface électrisée. La polarité dépend de la constitution de l'atome.

La rupture de cet état d'équilibre instable est caractérisée par le départ d'ions pour déterminer l'équivalent de l'aigrette ou des rayons cathodiques, ou des rayons canaux, etc.

D'après De Heen, l'état instable de l'atome constitue l'état *particulaire* désigné généralement sous le nom d'état *colloïdal*. La première dénomination semble préférable, par cela que cet état se produit non seulement dans les liquides, mais aussi dans les gaz.

L'état instable de l'atome peut persister plus ou moins longtemps, suivant son état iodynamique.

L'atome est de plus, comme on le voit, d'apparence monopolaire.

En résumé, l'atome se présente dans trois états :

1° Dans l'état stable, la dimension limite est la ligne ;

2° Dans l'état instable, la dimension limite tend vers le point ;

3° Dans l'état radiant, l'atome est caractérisé par le départ d'ions.

L'action microbienne est due à la désassimilation de l'atome instable renfermé dans le microbe.

Nous ne pouvons concevoir la mise en liberté d'énergie qui accompagne le développement des microbes qu'en faisant intervenir la force intra-atomique qui se manifeste lors de la dislocation de l'atome instable.

Guidé par ces idées théoriques, j'ai été amené à étudier l'action des solutions particulières sur les cultures microbiennes.

On sait, du reste, que les belles recherches sur la germination des plantes, entreprises par MM. Micheels et De Heen, en constituent déjà une éclatante confirmation. Ce travail en est pour ainsi dire le prolongement.

J'ai répandu séparément, dans des boîtes de Pétri : 1° de la gélatine dans de l'eau pure ; 2° de la gélatine dissoute dans une solution particulière d'étain ; 3° de la gélatine dissoute dans une solution particulière de cuivre.

Dans ces différents milieux, j'ai versé 1 centimètre cube d'eau de puits.

Après quatre jours, les boîtes renfermant la solution d'étain présentaient de nombreuses colonies bien distinctes, d'apparence très vigoureuse.

La boîte contenant la solution de cuivre ne manifestait aucun développement.

Celle dans laquelle se trouvait la gélatine en solution dans l'eau pure commençait à montrer quelques points blancs, vagues, à peine perceptibles.

Au bout de huit jours, les colonies avaient complète-

ment envahi la boîte renfermant l'étain. Celle qui contenait le cuivre offrait quelques cultures chétives s'élevant très péniblement. La troisième boîte présentait des colonies beaucoup moins nombreuses que celles de l'étain; en outre, les contours étaient très limités.

La pousse continua avec beaucoup d'activité dans le milieu étain. Le douzième jour, la liquéfaction de la gélatine était totale.

Les deux autres boîtes étaient loin d'être arrivées à ce degré de décomposition de la gélatine.

Observation très caractéristique, les colonies de la boîte contenant l'étain possédaient, à leurs bases, une coloration jaune, massive. Cette coloration me fit supposer la présence du monosulfure d'étain.

L'analyse confirma ma prévision.

Je prélevai quelques-unes de ces colonies pour les ensementer dans d'autres tubes contenant de la gélatine.

Elles avaient acquis une telle activité, qu'en six jours elles avaient liquéfié complètement la gélatine.

Les microbes non liquéfiant surnageaient, accompagnés de leurs produits colorés.

Je remarquai que lors du prélèvement des microbes, pour les porter en tubes, les produits colorés restaient adhérents à la colonie.

Je fis un second, un troisième, un quatrième essai, en boîte de Pétri, avec de la gélatine qui me paraissait moins pure : elle était sensiblement plus jaunâtre.

Dans ces différentes observations, je fis encore les mêmes constatations au point de vue du développement.

La coloration était changée : elle était violette.

J'examinai la nature des produits colorés et je constatai qu'elle était due à de l'oxyde stanneux.

D'après ces expériences, je dois conclure :

1° Que la solution particulière d'étain constitue un activateur pour le développement microbien ;

2° Que les particules d'étain viennent se grouper à l'extrémité inférieure, de polarité inverse, des colonies, et que là, après l'acte vital, l'atome instable est ramené à l'état stable décelable à partir de ce moment.

Cette dernière observation est particulièrement intéressante et vient confirmer les théories ioniques magistrales de De Heen.

J'employai ensuite une solution de manganèse.

Je remarquai qu'elle était également excitatrice, mais à un degré moindre que l'étain.

Après avoir opéré en boîtes de Pétri, je fis des cultures en tubes.

Dans le photogramme I, les tubes 3, 2 et 1 portent les développements, en milieux particuliers d'étain, d'eau pure et de cuivre, des microbes contenus dans $\frac{1}{2}$ centimètre cube d'eau de puits.

Dans le photogramme II, les tubes 2 et 1 montrent les formes en milieu étain et cuivre.

Dans le photogramme III, les tubes 3, 2 et 1 présentent des cultures en milieu manganèse, étain et eau pure.

Les microbes des photogrammes II et III sont des microbes renfermés dans des crachats.

Je remarquai que la membrane qui constitue la base des microbes du tube 3 (photogramme I), contient de l'étain décelable par l'analyse chimique.

Ces phénomènes s'expliquent de la manière suivante, par la théorie de De Heen.

Considérons l'être vivant, ici le microbe, renfermant

l'élément particulaire V, électrisé positivement (fig. 4). Mettons en présence de cet élément V un élément particulaire d'étain électrisé négativement C; l'excitation résultant de l'induction des ions négatifs C sur les ions positifs V détermine l'excitation qui préside à la production du phénomène de la vie.

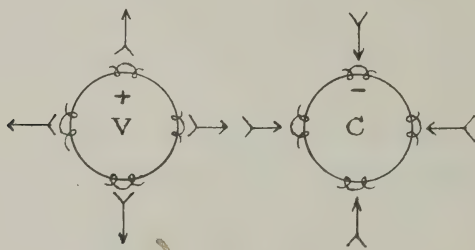


FIG. 4.

Si l'élément particulaire placé dans l'ambiance du microbe était de polarité positive, le résultat contraire se produirait. C'est le cas pour le cuivre (fig. 5).

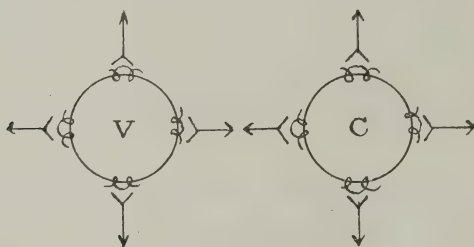
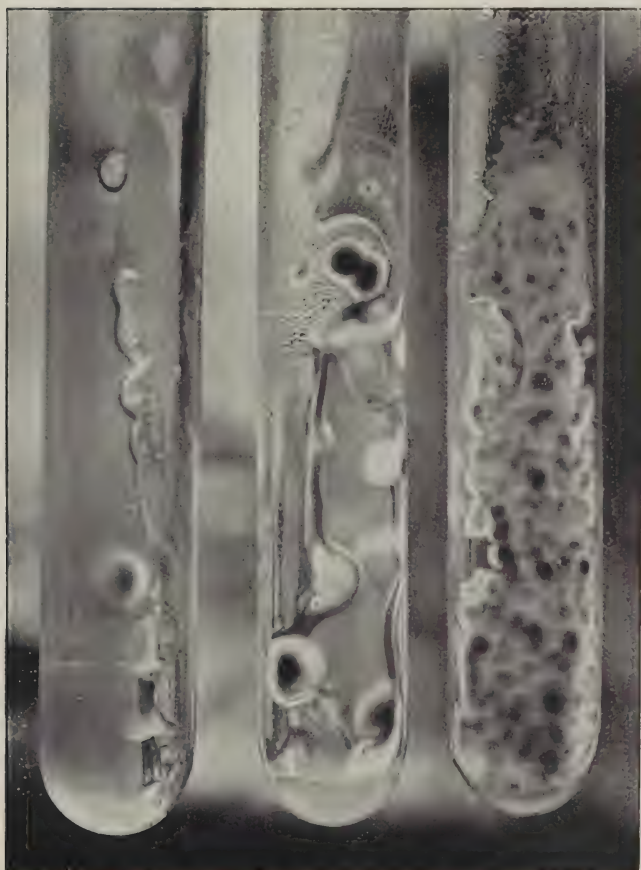


FIG. 5.

On voit, après ce premier essai, combien il serait intéressant de poursuivre ces recherches et d'étudier la manière dont réagissent des espèces microbiennes bien définies en présence de diverses solutions particulières.



1

2

5

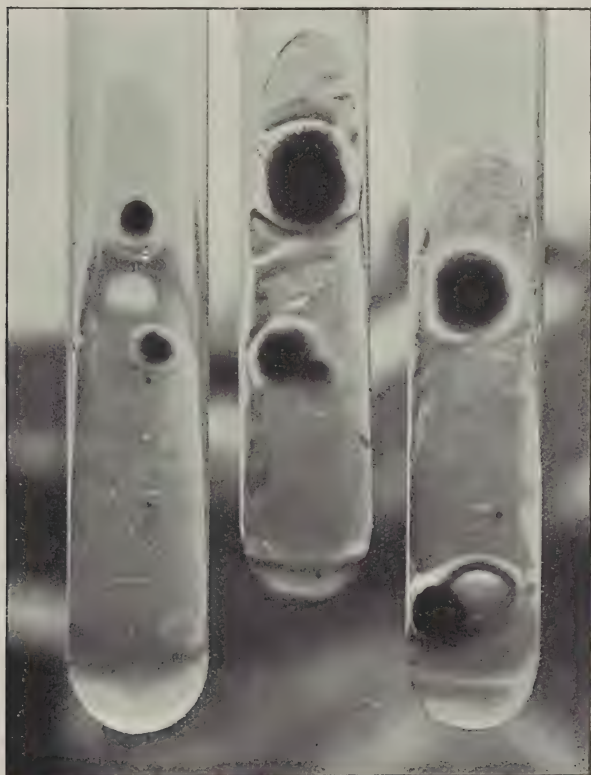
PHOTOGRAMME I.



1

2

PHOTOGRAMME II.



1

2

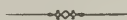
5

PHOTOGRAMME III.

ÉLECTIONS.

M. J. De Tilly est réélu délégué de la Classe auprès de la Commission administrative pour l'exercice 1906-1907.

La Classe se constitue en comité secret pour l'examen des titres des candidats aux places vacantes et la présentation de candidatures nouvelles.



OUVRAGES PRÉSENTES.

De Heen (P.) et Micheels (H.). Sur les substances à l'« état particulaire » des eaux minérales. Liège, 1905; extr. in-8° (2 p.).

Errera (Léo). Bibliographie du glycogène et du paraglycogène. Bruxelles, 1905; extr. in-8°, œuvre posthume (48 p.).

— Sur l'hygroscopicité comme cause de l'action physiologique à distance, découverte par Elfving. Bruxelles, 1906; extr. in-8°, œuvre posthume (64 p. et 2 pl.).

Mansion (P.) et Neuberg (J.). Mathesis, recueil mathématique, 3^e série, tome V. 1905.

Bosmans (H.). Histoire des mathématiques et des sciences. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (16 p.).

Gobert (Th.). Machine de Marly et anciennes machines d'exhaure au pays de Liège. Liège, 1906; in-12 (36 p.).

Micheels (Henri). Sur les stimulants de la nutrition chez les plantes. Paris, 1906; extr. in-8° (4 p.).

Ioteyko (J.). Résumé de ses travaux scientifiques (période décennale 1896-1906). Gand, 1906; in-8° (32 p.).

Zunz (E.). Contribution à l'étude des propriétés antiprotéolytiques du sérum sanguin. Bruxelles, 1905; extr. in-8° (33 p.).

— Contribution à l'étude de l'activation du suc pancréatique par les sels. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (28 p.).

— Recherches sur l'activation du suc pancréatique par les sels. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (21 p.).

GÂND. *Koninkl. vlaamsche Academie*. Behandeling der dijen navelbreuken en van enkele zeldzame breuken (A. Teirlinck). 1906.

MONS. *Société des sciences, des arts et des lettres*. Mémoires, tome VII, 1905.

Vienne. *Kaiserl. Akademie der Wissenschaften*. Denkschriften, mathematische-naturw. Klasse, Band LXXVIII. In-4°.

BERLIN. *Gesellschaft Naturforschender Freunde*. Sitzungs-Berichte. 1905.

Zawodny (Joseph). Les jardins à Vienne. Paris, 1904; extr. in-8° (16 p.).

Hardy (G.-F.) Memorandum on the age tables and rates of mortality of the indian Census of 1901. Calcutta, 1905; in-4° (66 p.).

OXFORD. *Observatory*. Catalogue of 1,772 stars, chiefly comprised within the zone 85°-90° N. P. D., for the epoch 1900. (Arthur Rambaut.) 1906; in-4°.

LONDRES. *Entomological Society*, 1905.

ÉDIMBOURG. *Royal Society*. Transactions, volumes XL, XLI, XLIII. 1904-1905; in-4°.

Veronese (Gius.). Il vero nella matematica. Rome, 1906 ; in-8° (38 p.).

Piccione (Enrico). Dos conferencias : La Italia de hoy. Pensamiento y accion en el resurgimiento italiano. Santiago de Chili. 1905 ; in-8° (33 p.).

Puccianti (L.). Esperienze sulla dispersione anomala dei vapori metallici, nell'arco elettrico alternativo che illustrano la questione degli spettri molteplici di un elemento. Rome, 1906 ; extr. in-4° (11 p. et 1 pl.).

MESSINE. *R. Accademia*. Atti, vol. XX. 1906.

Commission géodésique néerlandaise. Détermination de la latitude et d'un azimut dans les Pays-Bas. 1904 ; in-4°.

— Détermination de la différence de longitude Leyde-Ubagsberg, de l'azimut de la direction Ubagsberg-Sittard et de la latitude d'Ubagsberg par la mesure des distances zénitales, etc. Delft, 1904 ; in-4°.

Pekelharing (C.-A.) et Zwaardemaker. Onderzoekingen gedaan in het physiologisch laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool, vijfde reeks, VI, 2^{de} aflevering. Utrecht, 1905 ; in-8° (243 p.).

Arrhenius (Svante). Die vermutliche Ursache der Klimaschwankungen. Upsal, 1906 (10 p.).

COPENHAGUE. *Danish meteorological Institute*. Nautisk-meteorologisk Aarbog, 1905 ; in-4°.

STOCKHOLM. *Commission royale pour la mesure d'un arc de méridien au Spitzberg*. Missions scientifiques entreprises en 1899-1902, sous les auspices des Gouvernements suédois et russe. Mission suédoise. Tome I^{er} : Astronomie et géodésie ; deuxième section, travaux géodésiques : B. Mesure des angles horizontaux et verticaux (P. G. Rosén).

Cinquième section, marégraphe. Nivellement (Carlheim-Gyllensköld).

Tome II : Physique terrestre, météorologie, histoire naturelle; septième section, magnétisme terrestre : *A.* Levé magnétique du Spitzberg (E. Solander).

Huitième section, météorologie : *A.* Observation régulière à la station d'hivernage (J. Westman); *B.* Radiation solaire (J. Westman); *B*¹. États des glaces et de la neige (J. Westman); *B*². Forme et grandeur des cristaux de neige (J. Westman); *B*³. Observations météorologiques faites à la station de montagne (J. Westman); *B*⁴. Observations faites en mer, 1899 (J. Westman); *B*⁵. Observations, 1901; *C.* Aurores boréales (J. Westman).

Dixième section, botanique (Th. Wulff).



BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1906. — N° 6

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 2 juin 1906.

M. J.-B.-V. MASIUS, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier EDM. MARCHAL, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. C. Le Paige, *vice-directeur* ; Éd. Dupont, Éd. Van Beneden, C. Malaise, F. Plateau, J. De Tilly, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, Ch. Lagrange, J. Deruyts, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, Julien Fraipont, A. Jorissen, Pol. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, *membres* ; G. Cesàro, Ch.-J. de la Vallée Poussin, Aug. Lameere, Th. Durand et Max. Lohest, *correspondants*.

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique transmet une ampliation de l'arrêté royal du 11 mai dernier acceptant, au nom du Gouvernement, pour l'Académie, le don fait par M^{me} veuve Léo Errera, d'une somme de 25,000 francs dont les revenus sont destinés à la création d'un prix triennal de biologie générale portant le nom de « Prix Léo Errera ».

Le même arrêté comporte l'approbation du règlement qui a été élaboré par la Classe des sciences. (Voir ci-après p. 349.)

— Hommages d'ouvrages :

1^o M. le Secrétaire perpétuel présente, au nom de M. Henri Moissan, le tome V du *Traité de chimie minérale*, publié sous sa direction.

Ce tome a pour objet les *Métaux*. Il complète, avec une Table alphabétique des cinq volumes, cette importante publication qui est tout à l'honneur de la science française. — Les remerciements de la Classe seront adressés à l'éminent chimiste Henri Moissan ;

2^o *Aperçu historique sur les espèces du genre Scleroderma* (Pers. p. p.) emend. Fries de la Flore belge et considérations sur la détermination de ces espèces, par Ch. Van Bambeke ;

3^o *Trématodes parasites de mollusques marins* ; par Paul Pelseneer ;

4^o *Une station ornithologique dans l'Oise* ; par Xavier Raspail ;

5° *La géographie à l'école et les bases d'un système national d'enseignement*; par Jean Bertrand.

— Remerciements.

— Une note de M. L. Godeaux, étudiant à Ath, sur les *Connexes*, est renvoyée à l'examen de M. Neuberg.

— Sur la demande de MM. Van der Mensbrugghe et De Heen, M. Massau sera prié de bien vouloir être le premier commissaire pour un travail de M. Maurice Alliaume, intitulé : *Théorie de la propagation des ondes liquides dans les tuyaux élastiques*.

— MM. Van Beneden, Pelseneer et Lameere sont invités à donner leur avis sur la revision, par M. le Dr Max Hartmann, de son mémoire couronné sur les *Dicyémides*.

RAPPORTS.

Sur la fonction gamma double; par J. Beaupain.

**Rapport de M. Ch.-J. de la Vallée Poussin,
premier commissaire.**

« Ce mémoire est une théorie complètement remaniée de la fonction gamma double. M. Beaupain en donne une définition nouvelle, différente de celles qu'il a données précédemment, qui satisfait à toutes les conditions que j'ai réclamées dans mon rapport du 8 août 1904. Je n'ai donc plus aucune critique de principe à formuler.

La nouvelle définition de M. Beaupain n'est pas identique à celle que j'avais proposée dans mon rapport. Tandis que j'ai voulu simplifier les quantités β et γ qui

figurent dans les formules d'addition d'une période, M. Beupain veut, semble-t-il, rendre aussi simples que possible les fonctions modulaires γ_{21} et γ_{22} ; car il écrit, à la page 4 de son manuscrit : *L'expression des fonctions modulaires sera la plus simple possible si l'on pose...* Elle serait apparemment bien plus simple encore si l'on posait, comme on le peut, $\gamma_{22} = 0$ et $\gamma_{21} = 0$. Mais la simplicité est affaire subjective et je ne chicanerai pas M. Beupain là-dessus.

Je veux seulement en conclure que la définition de gamma double est artificielle, et cela tient à ce que cette définition est donnée *a priori*, à ce que la fonction est fabriquée de toutes pièces en dehors de toute question préalable. M. Beupain en est déjà à sa troisième définition; sera-ce la dernière?

Quoi qu'il en soit, le nouveau travail de M. Beupain réalise un progrès réel sur les précédents et j'ai l'honneur d'en proposer l'impression. »

MM. P. Mansion et J. Deruyts se rallient aux conclusions de M. de la Vallée Poussin.

Ces conclusions sont adoptées par la Classe.

Sur les fonctions de Volterra et les invariants intégraux;
par Théophile De Donder.

**Rapport de M. Ch.-J. de la Vallée Poussin,
premier commissaire**

« Le manuscrit de M. De Donder, qui a été soumis à mon appréciation, est le résumé des nouveaux résultats auxquels ce géomètre est arrivé dans la théorie des invariants intégraux. Ces résultats se rattachent à de nom-

breux travaux de M. Volterra et paraissent très intéressants. Ce mémoire étant très court, j'ai l'honneur d'en proposer l'impression dans le *Bulletin* de la séance. »

M. Deruyts, second commissaire, se rallie à cette proposition, qui est adoptée par la Classe.

PRIX LÉO ERRERA

POUR LA BIOLOGIE GÉNÉRALE.

Fondation.

LÉOPOLD II, ROI DES BELGES,

A TOUS PRÉSENTS ET A VENIR, SALUT.

Vu la lettre adressée à Notre Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique par M^{me} veuve Léo Errera, et conçue en ces termes :

« J'ai l'honneur de vous faire savoir que, en exécution des désirs de mon mari bien-aimé, l'Académie royale de Belgique vient d'être mise en possession d'une somme de 25,000 francs, en rente belge 3 p. c., libre de tous droits, afin qu'elle en emploie les revenus pour la création d'un prix triennal de biologie générale : sur ces revenus, une somme de 500 à 500 francs servira à indemniser les membres du jury chargé par la Classe des sciences de lui proposer le ou les lauréats des prix » ;

Vu l'avis de la Classe des sciences proposant un règlement pour l'attribution de ce prix ;

Vu les articles 910 et 937 du Code civil;

Sur la proposition de Notre Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique,

NOUS AVONS ARRÊTÉ ET ARRÊTONS :

ARTICLE PREMIER. — Notre Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique est autorisé à accepter, au nom du Gouvernement, pour l'Académie royale de Belgique, le don fait par M^{me} veuve Léo Errera.

Le Règlement pour l'attribution du prix fondé dit « Prix Léo Errera » est approuvé tel qu'il se trouve ci-annexé.

ART. 2. — Notre Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique est chargé de l'exécution du présent arrêté.

Donné à Laeken, le 11 mai 1906.

(S.) LÉOPOLD.

Par le Roi :

*Le Ministre de l'Intérieur
et de l'Instruction publique,*

(S.) J. DE TROOZ.

Règlement.

ARTICLE PREMIER. — La Classe des sciences décernera tous les trois ans, sous le nom de *Prix Léo Errera*, un prix de 1,800 francs (1) à l'auteur ou aux auteurs belges

(1) Sauf réduction ou majoration motivée par les variations du capital ou du taux de l'intérêt.

ou étrangers du meilleur travail original de biologie générale, manuscrit ou publié pendant les trois années précédant la date de clôture de chaque concours.

ART. 2. — La première période de ce concours s'est ouverte le 1^{er} janvier 1906 et sera close le 31 décembre 1908.

Les travaux destinés au concours devront être adressés franc de port à M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie, au Palais des Académies, à Bruxelles, avant la date de clôture de chaque période, avec la mention : *Concours pour le prix Léo Errera*.

ART. 5. — Les travaux manuscrits pourront être signés ou anonymes. Dans ce dernier cas, ils porteront une devise qui sera répétée à l'extérieur d'un pli cacheté, faisant connaître le nom et le domicile de l'auteur.

ART. 4. — Les travaux pourront être rédigés en français, allemand, anglais ou italien. Les manuscrits devront être dactylographiés ou écrits très lisiblement en caractères latins.

ART. 5. — La Classe des sciences nommera pour juger ce concours une commission de trois à cinq membres. Il sera alloué à chacun d'eux une indemnité de 100 francs.

ART. 6. — Le résultat du concours sera proclamé dans la séance publique annuelle de la Classe des sciences.

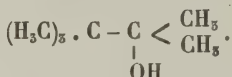
ART. 7. — Dans le cas où le prix ne serait pas décerné, la Classe pourra doubler le prix de la période suivante ou augmenter le capital.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Nouvelles synthèses du penta-méthyl-éthanol et de l'hexa-méthyl-éthane; par Louis Henry, membre de l'Académie.

Cette note sert de complément à celle que j'ai déjà publiée sur le même objet et qui est insérée au *Bulletin* de la séance du mois de mai dernier (*).

A. — SYNTHÈSES DU PENTA-MÉTHYL-ÉTHANOL



1° A l'aide de la *pinacoline* $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$. — 10 grammes de pinacoline, soit $\frac{1}{10}$ de molécule, ont été consacrés à réaliser cette réaction.

3 grammes de magnésium ont été transformés en bromo-méthylure $\text{H}_3\text{C} - \text{Mg} - \text{Br}$, au sein de l'éther.

L'addition de la pinacoline en solution étherée à ce liquide n'y détermine d'abord qu'une réaction très faible et dégage peu de chaleur. Après l'introduction des $\frac{2}{3}$ environ de la solution pinacolique, il se forme un abondant dépôt *cristallin* et l'éther entre en ébullition. On refroidit autant qu'il est nécessaire, et l'on continue l'introduction de la solution pinacolique par portions

(*) Page 256.

successives jusqu'à épuisement. La masse est abandonnée à elle-même, à la température ordinaire, pendant une demi-journée. L'opération s'achève selon le mode habituel.

Rien de spécial ni de différent de ce qui se passe avec les acétones dans des synthèses de ce genre n'a été remarqué au cours de la réaction ni dans l'extraction du composé qu'elle devait fournir.

On a obtenu ainsi 12 grammes de produit sec, alors que, selon la théorie, il en aurait fallu 12^{gr}5. On peut donc regarder le rendement comme intégral.

Cette réaction ne me paraît laisser aucun doute, s'il était possible d'en conserver encore :

a) Sur la nature *acétonique* de la *pinacoline*. Celle-ci est bien, comme on l'admet généralement et depuis longtemps, l'*acétone bi-méthylique tri-méthylée 1-1-1*, $(\text{H}_5\text{C})_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$;

b) Sur l'*homogénéité structurale*, l'*unité* et l'*identité fonctionnelle* de ce composé dans toute sa masse.

Si l'on m'objectait que l'isomère de la *pinacoline* acétonique, l'*oxyde de tétra-méthyl-éthylène* $(\text{H}_5\text{C})_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{C}(\text{CH}_3)_2$

doit, soumis à l'action du méthyl-bromure de magnésium $\text{H}_5\text{C} - \text{Mg} \cdot \text{Br}$, fournir aussi du *penta-méthyl-éthanol* $(\text{H}_5\text{C})_5 - \text{C} - \text{C} - (\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$, je rappellerais, invoquant le mémoire de M. Grignard (*) sur l'*Oxyde d'éthylène*, qu'un anhydride proprement dit de glycol se comporte tout autrement avec un composé halo-magnésien qu'une aldéhyde ou une acétone isomères.

Quoi qu'il en soit, je regrette de ne pouvoir pas, dès à

(*) *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 1260, année 1903.

présent, indiquer comment se passe la réaction du méthyl-bromure de magnésium avec l'oxyde de tétraméthyl-éthylène; je me propose bien de la réaliser, mais, jusqu'ici, je n'ai pas eu en ma possession ce remarquable oxyde, qui est encore, comme on le sait, malaisé à obtenir (*).

On remarquera que la formation des alcools tertiaires par la réaction du méthyl-bromure de magnésium sur l'acétone et ses dérivés de méthylation suit, quant à la volatilité des produits formés, une marche régulière.

$\text{H}_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$	Éb. 56°	} + 26°
$\text{H}_3\text{C} - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$	Éb. 82°	
$\text{H}_5\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$	Éb. 78°	} + 24°
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$	Éb. 102°	
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$	Éb. 92°	} + 24°
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH} - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$	Éb. 116°	
$(\text{H}_5\text{C})_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$	Éb. 106°	} + 24°
$(\text{H}_5\text{C})_3\text{C} - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_3)_2$	Éb. 130°	

(*) L'oxyde d'éthylène tétraméthylé $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_2$ ne peut s'obte-



nir, comme on le sait, qu'à l'aide de la *monochlorhydrine pinaconique* $(\text{H}_3\text{C})_2 - \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_2$. J'avais espéré obtenir commodément ce corps par



la réaction de $\text{H}_3\text{C} - \text{Mg} \cdot \text{Br}$ sur $(\text{CH}_3)_2 - \text{CCl} - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Mais l'expérience n'a pas répondu à mon attente. Je n'ai pas le droit de me plaindre de cet insuccès, puisque, dans ces conditions, il se fait si avantageusement le *penta-méthyl-éthanol*.

2° A l'aide de l'*acétone bi-méthyllique* $\text{H}_5\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$. Réaction de celle-ci sur le *pseudo-butyl-chlorure de magnésium* $(\text{H}_3\text{C})_3 \cdot \text{C} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Cl}$ (*).

La réaction du magnésium sur le *chlorure de butyle tertiaire* — $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{CCl}$, éb. 52° — est plus lente et beaucoup moins vive que sur le bromure correspondant. Il se forme un volumineux précipité blanc.

Après deux jours, l'*acétone* a été introduite dans la solution étherée du composé magnésien. La réaction est assez vive à l'origine.

On a suivi le traitement habituel. Après l'expulsion des trois quarts de l'éther, la masse a été abandonnée à elle-même; après quelque temps, elle a cristallisé spontanément.

Comme la plupart des synthèses réalisées avec les éthers haloïdes des alcools tertiaires, notamment celles où intervient le magnésium, celle-ci n'est que d'un rendement peu avantageux. Son intérêt réside dans le fait que l'on voit s'y réunir les deux groupements poly-carbonés $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} -$ et $(\text{H}_3\text{C})_2 - \text{C} <$ dont est formée, avec $-\text{OH}$, la molécule du *penta-méthyl-éthanol* (**).

(*) La réaction de l'*acétone* sur le butyl-iodure tertiaire de magnésium n'a donné à M. Grignard qu'un résultat insignifiant.

(**) La réaction de l'*acétone bi-méthyllique*, $\text{OC} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ a été réalisée ainsi sur les dérivés magnésiens du bromure de méthyle $\text{H}_3\text{C} - \text{Br}$ et de ses trois dérivés de *méthylation* $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} \cdot \text{Br}$, $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{CBr}$. Elle aboutit en fin de compte à l'addition du complexe $(\text{HO}) \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ à $-\text{CH}_3$ et à ses trois dérivés méthylés $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2$,

$\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{CH}$, $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{C}$. Les relations de volatilité du bromure d'alcool

Le *bromo-isobutyrate d'éthyle* $(\text{H}_3\text{C})_2 - \text{CBr} - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ est aujourd'hui un produit commercial. J'avais pensé qu'il pourrait servir plus avantageusement encore que son correspondant *chloré* $(\text{H}_3\text{C})_2 - \text{CCl} - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$, pour obtenir le penta-méthyl-éthanol. L'expérience n'a pas confirmé cette prévision. La réaction s'établit dans un autre sens. J'y reviendrai plus tard, mais je constate, dès

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{Br}$ avec l'alcool tertiaire bi-méthylé formé sont intéressantes à constater dans leur régularité :

$\text{H}_3\text{C} - \text{Br}$	Éb. $+ 5^\circ$	$\left. \begin{array}{l} + 5^\circ \\ + 82^\circ \end{array} \right\} + 77^\circ$
$\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	Éb. $+ 82^\circ$	
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{Br}$	Éb. 39°	$\left. \begin{array}{l} 39^\circ \\ 102^\circ \end{array} \right\} 63^\circ$
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	Éb. 102°	
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{CH} - \text{Br}$	Éb. 59°	$\left. \begin{array}{l} 59^\circ \\ 116-117^\circ \end{array} \right\} 57-58^\circ$
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} > \text{CH} - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	Éb. $116-117^\circ$	
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \geq \text{C} - \text{Br}$	Éb. 72°	$\left. \begin{array}{l} 72^\circ \\ 130^\circ \end{array} \right\} 58^\circ$
$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \geq \text{C} - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	Éb. 130°	

La réaction devient de moins en moins rémunératrice, à mesure que l'éther haloïde $\text{H}_3\text{C} - \text{Br}$ a subi une méthylation plus complète.

à présent, cet insuccès, parce qu'il prouve une fois de plus que l'on n'est pas toujours autorisé à conclure de la manière d'agir d'un éther haloïde, à celle de ses congénères, même les plus immédiats.

Quoi qu'il en soit, on possède, dès maintenant, deux méthodes excellentes pour obtenir le *penta-méthyl éthanol*. Si j'insiste sur ce fait, c'est qu'à mon sens, cet *alcool tertiaire*, d'une composition très simple au fond, $(\text{H}_5\text{C})_3 \cdot \text{C}_2(\text{OH})$, est de nature à rendre de réels services dans l'exposé des principes fondamentaux de la chimie des *alcools*.

Le *penta-méthyl-éthanol* $(\text{H}_5\text{C})_3 - \text{C}_2(\text{OH})$ est en bien des points, physiquement et chimiquement, parfaitement analogue à la *potasse caustique* $\text{K} - \text{OH}$, et ses éthers *haloïdes* $- \text{C}_2 \cdot \text{Cl}$, $- \text{C}_2 \cdot \text{Br}$, $- \text{C}_2 \cdot \text{I}$ peuvent se placer naturellement à côté des sels haloïdes du sodium et du potassium. Ces composés permettent de réaliser, au cours d'une leçon et de la manière la plus aisée, un bon nombre d'expériences fort instructives.

B. — SYNTHÈSE DE L'HEXA-MÉTHYL-ÉTHANE $(\text{H}_5\text{C})_6 - \text{C}_2$ (*).

Elle consiste dans la réaction de la *bromhydrine* du *penta-méthyl-éthanol* $(\text{H}_5\text{C})_3 - \text{C}_2 - \text{Br}$ sur le méthyl-bromure de magnésium, $\text{CH}_3 - \text{Mg} - \text{Br}$, dans l'éther.

(*) L'hexa-méthyl-éthane n'est pas renseigné dans le *Traité de chimie organique* de Beilstein (3^e édition) ni dans son *Supplément*. J'étais donc en droit de croire que ce corps n'avait pas encore été appelé à l'existence. Or un chimiste russe, M. W. Tistchenko, vient de me faire

On a consacré 16 grammes de bromhydrine à cette opération. On en laisse tomber la solution étherée dans la solution du composé magnésien.

La réaction s'accuse par un dégagement de chaleur assez faible. Après quelque temps, la solution étherée se partage en deux couches. On continue et l'on achève l'opération selon la méthode habituelle.

Contrairement à mon attente, le rendement n'a été que médiocrement satisfaisant. Il aurait fallu obtenir 9 grammes, 4 d'hydrocarbure $(\text{CH}_3)_6\text{C}_2$; on n'en a recueilli que 3.

La bromhydrine du penta-méthyl-éthanol $(\text{CH}_3)_5\text{C}_2\text{Br}$ n'a pas été faite par Butlerow, l'auteur de cet intéressant alcool tertiaire.

Elle a été obtenue cette fois par la réaction du gaz

savoir que ce composé a été obtenu en 1880, dans le laboratoire de Butlerow, et qu'il est renseigné dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXXV (1881), p. 169. Voici tout ce que l'on trouve dans ce *Bulletin* à ce sujet :

« Société chimique russe. — Séance du 1^{er}-12 mai 1880. Correspondance de M. A. Krakau.

.....

» M. Lwow présente à la Société des cristaux d'un nouvel hydrocarbure saturé obtenu, d'après ses indications, par M. Chrapowicki, en faisant agir le sodium métallique sur une solution étherée d'iode de butyle tertiaire. Cet hydrocarbure se sublime rapidement, il fond à 96°-97° et bout à 105°-106°. Il constitue, selon l'opinion de M. Lwow, l'hexa-méthyl-éthane $\text{C}_2(\text{CH}_3)_6$, l'un des isomères de l'octane. »

Je crois inutile de rien ajouter.

(15 juin 1906.)

acide bromhydrique sur la solution de l'hydrate du penta-méthyl-éthanol dans de l'alcool à 94 %.

Le produit se précipite, au fur et à mesure de sa formation, sous forme d'une poudre blanche, fort dense. Rien ne reste dissous dans l'alcool, car l'addition de l'eau à celui-ci, après filtration, ne détermine aucune précipitation nouvelle.

Le rendement de l'opération est intégral et je pourrais même dire quantitatif. 20 grammes d'hydrate H_2O + $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-(\text{CH}_3)_2]_2$ ont fourni environ 50 grammes

de produit simplement desséché par compression entre papier buvard. Il en fallait 28^{gr}06.

Cette bromhydrine constitue un corps solide blanc, qui prend, conservé dans les conditions ordinaires, une teinte légèrement jaunâtre. Il exhale une odeur camphrée.

Insoluble ou très peu soluble dans l'alcool, même à chaud, il se dissout aisément dans l'éther, mais il cristallise mal par évaporation spontanée de cette solution.

Comme le chlorure correspondant, il se volatilise en tube ouvert, sans fusion préalable. En tube capillaire scellé, il fond vers 145°, avec une légère apparence de décomposition.

On y a trouvé 44.84 % de brome; la formule en demande 44.69.

L'iodhydrine du penta-méthyl-éthanol $(\text{H}_3\text{C})_5 - \text{C}_2\text{I}$ avait déjà été préparée par Butlerow dans les mêmes conditions (*). On doit s'étonner que pour obtenir la chlorhydrine il ait employé un agent aussi extraordi-

(*) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLXXVII, p. 484, année 1875.

naire, dans le cas présent, que le pentachlorure de phosphore.

J'ai constaté que le gaz acide chlorhydrique, amené dans la solution alcoolique de l'hydrate du penta-méthyl-éthanol, détermine la précipitation immédiate de la presque totalité du chlorure $(\text{CH}_3)_5 - \text{C}_2\text{Cl}$ formé. L'addition de l'eau à l'alcool filtré ne détermine que la séparation d'une quantité fort faible de l'éther chlorhydrique formé. Le rendement de cette opération est intégral.

La réaction des hydracides halogénés sur la solution alcoolique du penta-méthyl-éthanol rappelle en tous points celle des mêmes acides : HCl , HBr , HI , sur la solution de la potasse caustique KOH dans l'alcool. Cette précipitation instantanée et complète d'un éther haloïde au sein de l'alcool éthylique met parfaitement en évidence la différence d'aptitude réactionnelle d'un *alcool tertiaire* et d'un *alcool primaire* vis-à-vis des hydracides halogénés.

J'ajouterai que, bien qu'insolubles dans l'eau, les éthers chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique du penta-méthyl-éthanol précipitent immédiatement l'argent, à l'état de sel haloïde, de la solution aqueuse de son nitrate.

A l'occasion des deux dérivés de l'éthane, auxquels est consacrée cette note, j'insisterai sur l'analogie parfaite qui existe, au point de vue physique, entre l'*hexaméthyl-éthane* $(\text{H}_3\text{C})_6 - \text{C}_2$ et l'*éthane perchloré* Cl_6C_2 .

Ces deux corps sont solides, exhalent une odeur camphrée; ont, dès la température ordinaire, une tension de vapeur considérable, fondent sous la pression ordinaire, sans se fondre et ne se liquéfient qu'en tube fermé, à la faveur d'une pression renforcée.

Sous ces divers rapports et vis-à-vis de $\text{>C} - \text{C} \leq$, $-\text{CH}_3$ et Cl se montrent vraiment équivalents, sauf au point de vue de l'intensité de la *volatilité* et de la *fusibilité* des combinaisons respectives qu'ils déterminent.

$\text{Cl} - \text{Cl}$	Gaz.	Éb.	-35°	Fus.	-102°
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$	Gaz.	Éb. vers	-90°	Fus.	-171° (*)
$\text{C}_2 \cdot \text{Cl}_6$	Solide.	Fus.	187°	Éb.	185°
$\text{C}_2 \cdot (\text{CH}_3)_6$	Solide.	Fus.	$105^\circ\text{-}104^\circ$	Éb.	$106^\circ\text{-}107^\circ$

L'*éthane perchloré* et l'*éthane hexa-méthylé* sont les termes extrêmes d'une série de dérivés *chloro-méthylés* en C_2 , dont l'ensemble constitue un groupe fort naturel, où chaque terme reproduit le *type physique* des deux simples correspondants.

La série de ces *mixtes* n'est pas complète en ce moment. Voici ceux que l'on connaît avec l'indication de ceux qu'il reste à trouver :

a) Dérivés penta-chlorés et mono-méthylés. Un seul possible : $\text{Cl}_5\text{C} - \text{CCl}_2\text{CH}_3$, inconnu.

b) Dérivés tétra-chlorés et bi-méthylés. Deux possibles :

1° Un *symétrique* $\begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C} - \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ inconnu ;

2° Un *dissymétrique* $\text{Cl}_3\text{C} - \text{C} < \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ Fus. et ébullition vers 167° (**).

(*) Ladenburg et Krügel.

(**) PCl_5 sur acétone-chloroforme $\text{Cl}_3\text{C} - \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$.
 OH

c) Dérivés tri-chlorés et tri-méthylés. Deux possibles :

1° $\text{Cl}_3\text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, inconnu ;

2° $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array} > \text{C} - \text{C} < \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Éb. 176° (*).

d) Dérivés bi-chlorés et tétra-méthylés. Deux possibles :

1° Un symétrique $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array} > \text{C} - \text{C} < \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array}$ Fus. 160° (**);

2° Un dissymétrique $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl}_2 \end{array}$ Fus. 151° (**).

e) Dérivés mono-chlorés et penta-méthylés :

Un seul possible $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C} < \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ Éb. vers 150° (").

L'éthane perchloré C_2Cl_6 bouillant à 185° et l'éthane hexa-méthylé $\text{C}_2(\text{CH}_3)_6$ vers 106° - 107° , il y a pour chaque atome de *chlore*, à la place d'un groupement $-\text{CH}_3$, une élévation *moyenne* dans le point d'ébullition de 15° , mais cette moyenne est loin de correspondre à la réalité du fait : par l'inspection des chiffres indiqués dans cette revue, on voit que l'élévation dans le point d'ébullition — et l'on pourrait dire la même chose du point de fusion — déterminée par cette substitution dépend :

1° De la place occupée dans la molécule par l'élément chlore qui y entre ;

(*) Addition de Cl_2 à $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CCl} - \text{CH}_3$.

(**) Pinacone et POCl_3 ou PCl_5 . — Chlore sur $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
— Addition de Cl au tétra-méthyl-éthylène.

(***) PCl_5 sur pinacolone $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$.

(") HCl et PCl_5 sur penta-méthyl-éthanol.

2° De l'existence ou de l'absence de substitutions antérieures, réalisées soit dans la molécule totale, soit dans un des groupements - C qui la constituent.

En général, l'élévation dans le point d'ébullition, à la suite du remplacement de - CH₃ par Cl, diminue de valeur à mesure que ce remplacement constitue une substitution plus avancée.

A l'étage C₁, les différences sont plus considérables encore, comme on peut le voir par le tableau suivant :

(CH ₃) ₄ . C	Éb. 9°5	} 42°5
(CH ₃) ₃ . CCl	Éb. 52°	
(CH ₃) ₂ . CCl ₂	Éb. 69°7	} 17°7
CH ₃ . CCl ₃	Éb. 74°5	
CCl ₄	Éb. 76°7	} 2°2

Au lieu de la moyenne 16°3, la première substitution de Cl à - CH₃ correspond à une élévation dans le point d'ébullition de 42°, et la quatrième de 2° seulement.

Je tiens à constater, en terminant, toute la part qui revient à mon assistant, M. Aug. De Wael, dans ces recherches.

Note au sujet de l'action de l'ozone sur les graines en germination ; par H. Micheels et P. De Heen.

Si les actions physiologiques de l'ozone présentent un grand intérêt, notamment à raison des analogies qui existent entre la radio-activité et les propriétés de ce gaz, leur étude s'impose surtout par suite de la fréquente production d'ozone dans l'atmosphère.

Afin de dégager la part d'influence de l'ozone dans les effets accompagnant certains phénomènes, dus à l'électricité statique, chez des plantes en germination, nous avons institué les expériences qui font l'objet de la présente note.

Expérience I (fig. 1).

Durée : du 29 décembre 1905 au 15 janvier 1906.

Des grains de Froment, trempés au préalable pendant vingt-quatre heures dans l'eau alimentaire (de Liège), sont placés sur deux tamis, formés d'un cadre en fil d'aluminium, soutenant un tissu à larges mailles. Ces tamis sont disposés à la surface de l'eau alimentaire, contenue dans deux cristallisoirs, et de façon à empêcher l'immersion des graines. Un peu au-dessus de ces deux vases, on a renversé un entonnoir en verre d'un diamètre plus grand, dont la queue est traversée par un tube en verre, coudé à angle droit. L'extrémité libre de ces tubes se trouve près des tamis. L'un de ces tubes est fixé directement à un raccord à trois branches. Entre le second tube et une autre branche du raccord, on a intercalé un

ozonisateur (app. de Teclu), relié à une bobine d'induction qu'actionne, de 9 heures du matin à 6 heures du soir, une batterie d'accumulateurs. La distance du raccord est la même pour les deux lots de grains. La troisième branche du raccord est en relation avec une soufflerie à eau. On règle la marche de celle-ci de telle manière qu'un léger courant d'air vienne effleurer les semences.

RÉSULTATS.

	VASE A.	VASE B.
	—	—
	Graines non soumises	Graines soumises
	à	à
	l'action de l'ozone.	l'action de l'ozone.
	—	—
Nombre des germinations		
(%)	90	90
Poids moyen des germinations (en gr.)	0.231	0.115
Longueur moyenne de la première feuille (en cm.).	11.5	5
Longueur moyenne des racines (en cm.).	11,5	1

Au point de vue du poids des germinations ainsi que de la longueur des feuilles et des racines, l'ozone a agi d'une façon nettement défavorisante, mais ce qui frappe, dans cette expérience, c'est l'action particulièrement néfaste exercée sur les racines.

Nous avons été amenés par ce fait à étudier l'action directe de l'ozone sur les racines. Il fallait pour cela qu'elles fussent rencontrées directement par l'ozone, comme c'était le cas pour les feuilles dans l'expérience qui vient d'être décrite.

Expérience II (fig. 2).

Durée : du 16 au 31 janvier 1906.

Dans l'expérience I, les graines se trouvent à la surface de l'eau ; dans l'expérience II, les graines sont au-dessous de ce liquide.

On s'est servi de deux cylindres en verre, fermés hermétiquement à la partie supérieure par un bouchon en liège, recouvert de gomme-laque et traversé par un tube en verre auquel on a fixé un tuyau en caoutchouc. Celui-ci est pressé au moyen d'une pince de Scheibler. Après avoir assujetti une rondelle de tissu à larges mailles sur le bord inférieur de ces cylindres, on aspire de l'eau alimentaire par le tube en caoutchouc, puis on ferme la pince.

Le liquide est retenu dans le tube. Il y est maintenu à la fois par la pression atmosphérique et la tension superficielle.

Sous la rondelle de tissu, on a placé des grains de Froment, le sillon médian tourné vers le bas.

Ils sont soutenus par un tamis circulaire, formé du même tissu et, par conséquent, ils sont disposés entre deux lames de ce tissu.

Les deux cylindres de verre se trouvent au-dessus d'entonnoirs en verre, dont la queue est traversée par un tube amenant, l'un de l'air non chargé d'ozone, l'autre de l'air ozonisé, au moyen du dispositif ayant servi dans l'expérience I.

Les feuilles poussent vigoureusement dans l'eau, les racines végètent assez misérablement dans l'air.



FIG. 1.

H. MICHEELS et P. DE HEEN, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*
(Classe des sciences), n° 6, 1906.

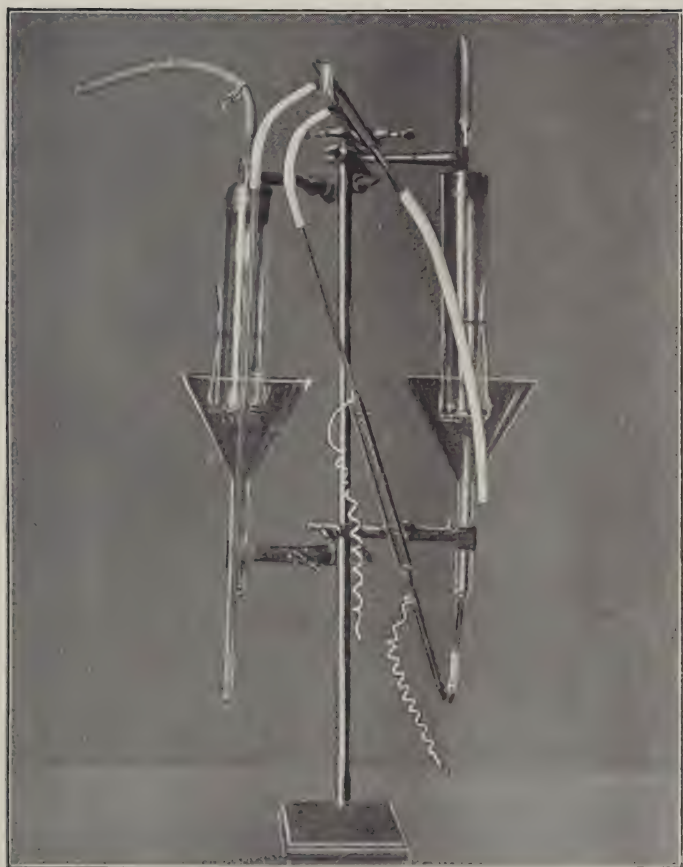


FIG. 2.

RÉSULTATS.

	CYLINDRE A.	CYLINDRE B.
	—	—
Graines non soumises	Graines soumises	
à	à	
l'action de l'ozone.	l'action de l'ozone.	
	—	—
Nombre des germinations		
(%)	90	80
Poids moyen des germinations (en gr.)	0.175	0.136
Longueur moyenne de la première feuille (en cm.).	15	8
Longueur moyenne des racines (en cm.)	2	0.3

Ici encore, l'action défavorisante de l'ozone se manifeste surtout par la brièveté des racines.

Ces résultats sont en concordance avec ceux indiqués par un travail plus général, publié récemment par W. Sigmund (1), et obtenus par d'autres procédés.

Bien que la toxicité de l'ozone ait été signalée depuis longtemps, rien ne prouve cependant que, dans certaines conditions (et nous nous proposons de les rechercher), on ne puisse le faire intervenir comme stimulant.

Institut de physique de l'Université de Liège.

(1) W. SIGMUND, *Die physiologischen Wirkungen des Ozons*. (CENTRALBL. FÜR BAKTERIOLOGIE, Abth. II, Bd XIV.)

Sur les lignes incolores que présentent les lames cristallines en lumière convergente; par G. Cesàro, professeur à l'Université de Liège.

AVANT-PROPOS.

On déduit ordinairement l'équation des lignes incolores de la formule qui donne l'intensité d'un rayon oblique à la lame cristalline après traversée de l'analyseur; si les nicols sont croisés à angle droit, cette formule est

$$I = a^2 \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin^2 \pi \frac{R}{\lambda},$$

α et β représentant les angles que l'un des plans de vibration (*) du rayon considéré fait respectivement avec les sections du polariseur et de l'analyseur. La ligne incolore est produite par les rayons pour lesquels I s'annule indépendamment de la valeur du retard R , c'est-à-dire par les rayons pour lesquels on a

$$\sin 2\alpha = 0, \quad \text{ou} \quad \sin 2\beta = 0.$$

Les rayons qui produisent la ligne incolore sont donc caractérisés par le fait que l'un de leurs plans de vibration est parallèle ou perpendiculaire à la section de l'un des nicols; mais, la condition de parallélisme étant impossible dans un faisceau conique, en réalité des con-

(*) Nous appelons *plan de vibration* le plan mené par le rayon et par la vibration.

ditions ci-dessus il ne faut retenir que ceci : « Le cône » de rayons donnant la ligne incolore, surface que nous » appellerons, pour abrégé, *cône incolore*, est le lieu des » rayons dont l'un des plans de vibration est perpendi- » culaire à la section d'un nicol. » *Il y aura donc en réalité deux lignes incolores, même lorsque les nicols sont croisés à angle droit* ; ces lignes peuvent être très voisines, mais sont toujours distinctes : pour un certain rayon l'un des plans de vibration est perpendiculaire à la section de l'analyseur, et ce rayon donnera un point appartenant à la première ligne incolore, mais le second plan de vibration n'est qu'approximativement perpendiculaire au polariseur, vu qu'il s'agit d'un rayon oblique ; pour un rayon voisin l'inverse aura lieu, la perpendicularité exacte existant pour le second plan par rapport au polariseur, et ce rayon produira un point de la seconde ligne incolore.

*
* * *

La direction de la lame cristalline étant donnée par les vibrations des nicols auxquelles elle est parallèle, on peut se faire une idée de la position des cônes incolores et des variations qu'ils subissent lorsque la lame tourne autour de sa normale, les nicols restant fixes. D'abord, suivant un axe optique, il existe deux plans de vibrations normaux aux sections des nicols, vu que le plan de vibration y est quelconque ; donc les axes optiques sont toujours des génératrices des cônes incolores. En second lieu, si l'on mène dans la lame un rayon parallèle à la vibration du polariseur, ce rayon, qui émergerait théoriquement en rasant la lame, appartient évidemment au cône incolore dans lequel l'un des plans de vibration des géné-

ratrices est normal à l'analyseur; de sorte que pendant la rotation de la platine, le cône oscille autour d'une de ses génératrices fixe dans l'espace et passe constamment par les positions variables que prennent les axes optiques. De même, le cône incolore relatif au polariseur oscille autour d'une génératrice fixe parallèle à la vibration de l'analyseur, tout en se déformant de manière à passer par les axes optiques mobiles.

Le cône incolore est en général du troisième degré, mais devient quelquefois du deuxième degré; pour les uniaxes, il se scinde en un cône du second degré et un plan.

*
* * *

Le cône incolore coupe la face supérieure de la lame suivant une courbe qui est la *ligne incolore idéale* : c'est la ligne que l'on obtiendrait si en un point de la lame on faisait tomber un faisceau plein convergeant précisément en ce point; dans le faisceau plein réfracté il y aurait des génératrices pour lesquelles l'un des plans de vibration serait dirigé suivant la vibration incidente et qui formeraient le cône incolore. Mais, en réalité, la source lumineuse est un petit cercle duquel partent une infinité de rayons que l'on peut supposer groupés de manière à former des cônes ayant pour base le cercle lumineux et pour sommets les différents points de la lame cristalline; en chaque point il existe donc un cône incolore, tous ces cônes étant évidemment égaux et parallèles entre eux. Dans la traversée de la lentille collecteur, dans laquelle elles pénètrent par la base, toutes les génératrices homologues restent parallèles entre elles et viennent former image au point où la sphère focale de la lentille est ren-

contrée par la parallèle qu'on leur mène par le centre de celle-ci. On obtient donc un *cône réfracté* unique ayant pour sommet le centre de la lentille et dont les génératrices s'obtiennent en relevant, d'après les lois de la réfraction, chaque génératrice du cône incolore dans le plan qu'elle forme avec l'axe de la lentille. Le cône réfracté coupe la sphère focale suivant une courbe que l'œil projette sur la base de la lentille, de sorte que la *ligne incolore réelle* est la projection sur le plan du réticule de la courbe interceptée par le cône réfracté sur la sphère focale du collecteur.

En se reportant à ce qui a été dit pour le cône incolore, on voit que le cône réfracté passe par les axes optiques réfractés et par la direction fixe représentant le rayon parallèle à la vibration d'un nicol après réfraction; de sorte que la courbe sphérique se meut sur la sphère en passant par les pôles mobiles des axes optiques réfractés et par *un point fixe* très voisin de la base de l'hémisphère focal. La même chose a lieu en projection; on en conclut que la *ligne incolore* relative à l'analyseur *se meut* dans le réticule *en passant par un point fixe* situé sur la section du polariseur, très près du bord du champ possible.

Le cône réfracté est en général du sixième degré.

*
* * *

Les résultats auxquels nous parvenons ne concordent pas avec les notions admises actuellement. La plus grande divergence est relative aux lames uniaxes parallèles à l'axe optique : *ces lames sont censées ne pas avoir des lignes incolores*, parce que, dit-on, en tous leurs

points les plans de vibration étant *sensiblement* parallèles entre eux, la lame s'éteint partout lorsque l'axe optique se place parallèlement à la section d'un nicol, et aucun point ne s'éteint lorsque la lame a une autre position. Cette propriété, universellement admise, est contredite par l'expérience : il suffit d'examiner, dans une lame de granite, une plage de quartz parallèle à l'axe (jaune 56 pour une épaisseur 4) pour constater que, pendant la rotation de la platine, des hyperboles noires se meuvent dans le champ, en indiquant la direction de l'axe optique par le mouvement des sommets. Le phénomène ressemble assez à celui que présente une lame normale à une bissectrice pour qu'une confusion soit possible. Fait curieux : dans ce phénomène les deux lignes incolores, ici distinctes, interviennent successivement, l'une d'elles fonctionnant au centre du champ lorsque l'autre, inaccessible, se meut sur son pourtour.

Dans le cas d'une lame normale à une bissectrice, on adopte actuellement comme ligne incolore une hyperbole équilatère ayant pour asymptotes les vibrations des nicols; or, nous venons de voir que chaque ligne incolore passe par un point fixe situé précisément sur une de ces vibrations. En outre, le calcul conduit à une hyperbole dans laquelle l'angle des asymptotes varie avec l'angle des axes optiques et avec la position de la lame pendant la rotation de la platine : lorsque l'angle axial tend vers zéro, l'hyperbole tend à devenir équilatère, de même que lorsque le plan des axes est proche de la section d'un nicol; mais, en général, l'angle des asymptotes diffère assez bien de 90° . Enfin, on admet que, dans le cas où l'on ne considère plus des rayons très voisins de

la normale à la lame, « les courbes noires ne sont plus des hyperboles, mais des courbes dont la forme rappelle celle des hyperboles » ; or, dans le cas d'une lame normale à une bissectrice, les courbes incolores sont bien des hyperboles du second degré, sans que l'on ait besoin de faire aucune restriction.

*
* *

Les calculs qui suivent donnent les lignes générales de la recherche ; on n'y développe en détail que quelques cas particuliers.

ÉQUATION DU CÔNE INCOLORE RAPPORTÉ AUX AXES D'ÉLASTICITÉ OPTIQUE.

Le cône incolore est le lieu des rayons (directions de propagation normale) tels que l'un de leurs plans de vibration soit perpendiculaire à un plan donné (section d'un nicol) ou, ce qui revient au même, soit parallèle à une droite donnée (vibration de l'autre nicol).

Prenons pour axes coordonnés les axes d'élasticité optique ; soient (fig. 1) mnp les cosinus directeurs d'une vibration V ; a^2m , b^2n , c^2p seront les coordonnées de l'extrémité de la force élastique engendrée F ; le plan de ces deux droites est le plan de vibration, qui contient aussi la direction de propagation normale OR , perpendiculaire à la vibration ; soient x , y , z les coordonnées d'un point quelconque de OR . Considérons toutes les vibrations telles que le plan RV passe par une droite donnée MNP

et cherchons quel sera le cône dont la génératrice variable est OR.

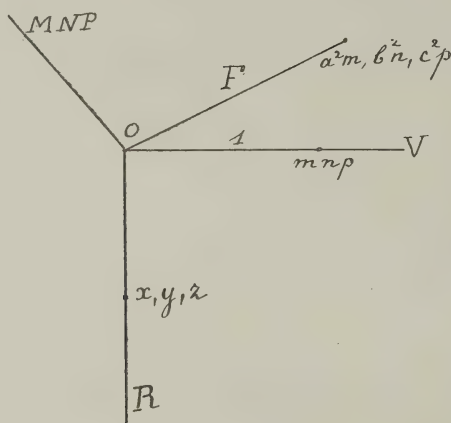


FIG. 1.

Pour exprimer que les quatre droites R, V, F, MNP sont dans un même plan, appelons XYZ les cosinus directeurs de la normale à ce plan; nous aurons

$$\begin{aligned} mX + nY + pZ &= 0 \\ a^2mX + b^2nY + c^2pZ &= 0 \quad (*) \\ MX + NY + PZ &= 0 \\ xX + yY + zZ &= 0 \\ mx + ny + pz &= 0, \end{aligned}$$

(*) Les cosinus directeurs de F sont

$$\frac{a^2m}{F}, \quad \frac{b^2n}{F}, \quad \frac{c^2p}{F}.$$

la dernière relation exprimant la perpendicularité des droites R et V.

Pour avoir l'équation du cône incolore, il suffit d'éliminer entre ces cinq équations les quatre paramètres variables

$$\frac{X}{Z}, \quad \frac{Y}{Z}, \quad \frac{m}{p}, \quad \frac{n}{p}.$$

On tire des deux premières

$$\frac{m}{p} \cdot \frac{X}{Z} = \frac{b^2 - c^2}{a^2 - b^2}, \quad \frac{n}{p} \cdot \frac{Y}{Z} = -\frac{a^2 - c^2}{a^2 - b^2};$$

la troisième et la quatrième donnent

$$\frac{X}{Z} = \frac{Nz - Py}{My - Nx}, \quad \frac{Y}{Z} = \frac{Px - Mz}{My - Nx};$$

on a, par conséquent,

$$\frac{m}{p} = \frac{b^2 - c^2}{a^2 - b^2} \cdot \frac{My - Nx}{Nz - Py}, \quad \frac{n}{p} = -\frac{a^2 - c^2}{a^2 - b^2} \cdot \frac{My - Nx}{Px - Mz}.$$

En remplaçant ces valeurs dans la cinquième équation, il vient

$$(b^2 - c^2) \frac{x}{Nz - Py} - (a^2 - c^2) \frac{y}{Px - Mz} + (a^2 - b^2) \frac{z}{My - Nx} = 0.$$

Le cône incolore est donc, en général, du troisième degré.

Si $2V$ est l'angle des axes optiques autour de l'axe des $z \left(\frac{1}{c} \right)$, on a

$$\cos^2 V = \frac{b^2 - c^2}{a^2 - c^2}, \quad \sin^2 V = \frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2},$$

de sorte que l'équation du cône incolore peut s'écrire

$$\frac{x \cos^2 V}{Nz - Py} - \frac{y}{Px - Mz} + \frac{z \sin^2 V}{My - Nx} = 0. \quad (1)$$

Ce cône, coupé par le plan perpendiculaire à l'axe d'élasticité moyenne, $y = 0$, donne les génératrices

$$x = \pm z \operatorname{tg} V,$$

qui sont les axes optiques; en outre, l'équation (1) est vérifiée par

$$\frac{x}{M} = \frac{y}{N} = \frac{z}{P},$$

c'est-à-dire que la droite MNP est une génératrice du cône.

ÉQUATION DU CÔNE RÉFRACTÉ.

La vibration du second nicol étant $M'N'P'$, la normale uvw à la lame cristalline sera donnée par

$$u = NP' - PN', \quad v = PM' - MP', \quad w = MN' - NM'.$$

Soient (fig. 2) OA, OB, deux génératrices, qui se cor-

respondent dans le cône incolore et dans le cône réfracté, xyz et XYZ les coordonnées de deux points quelconques

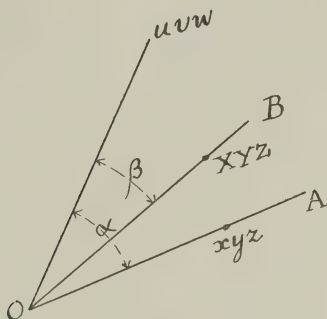


FIG. 2.

pris sur ces génératrices; en écrivant que les trois droites OA, OB, uvw se trouvent dans un même plan et que

$$n \sin \alpha = n_v \sin \beta \quad (*),$$

on obtient les deux équations

$$x(vZ - wY) + y(wX - uZ) + z(uY - vX) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{n^2(ux + vy + wz)^2}{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{n_v^2(uX + vY + wZ)^2}{X^2 + Y^2 + Z^2} + n^2 - n_v^2,$$

qui donneront $\frac{x}{z}$ et $\frac{y}{z}$ en fonction de X, Y, Z; ces valeurs remplacées dans (1) donneront l'équation du cône réfracté rapporté aux axes d'élasticité optique.

(*) n est l'indice moyen de la substance, n_v l'indice du verre, ρ le rayon focal de la lentille collecteur.

ÉQUATION DE LA LIGNE INCOLORE RÉELLE.

Cette ligne est la projection sur un plan parallèle à la lame cristalline de l'intersection du cône réfracté avec la sphère focale de la lentille. Après avoir transformé l'équation du cône réfracté, en prenant pour axe des z la normale à la lame, pour axes des x et des y deux droites rectangulaires situées dans celle-ci, on élimine z entre cette équation et celle de la sphère focale

$$x^2 + y^2 + z^2 = \rho^2.$$

On peut aussi passer directement de l'équation du cône incolore à celle de la ligne incolore réelle, en opérant comme il suit :

Soit

$$f(x, y, z) = 0 \quad (5)$$

l'équation (1) transformée en prenant pour axe des z la normale à la lame, pour axes des x et des y deux droites rectangulaires de son plan. Si e est l'épaisseur de la lame, la ligne incolore idéale aura pour équation

$$f(x, y, e) = 0. \quad (4)$$

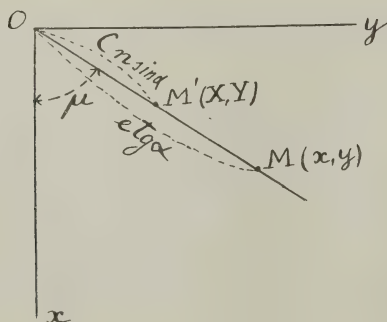


FIG. 3.

Soit M (x , y) un point quelconque de cette ligne (fig. 3), M' (X, Y) le point correspondant de la ligne incolore réelle, dont on cherche l'équation. On a

$$OM' = \rho \sin \beta = \frac{\rho n \sin \alpha}{n_v} = Cn \sin \alpha ;$$

$$\frac{x}{X} = \frac{y}{Y} = \frac{OM}{OM'} = \frac{e}{Cn \cos \alpha} = \frac{e}{\sqrt{C^2 n^2 - X^2 - Y^2}}.$$

Ces relations donnent les valeurs de x et y à remplacer dans l'équation (4) ; mais ce remplacement revient à faire dans l'équation (3)

$$\frac{x}{X} = \frac{y}{Y} = \frac{z}{\sqrt{C^2 n^2 - X^2 - Y^2}} ;$$

par cette substitution, l'équation (3), qui est homogène, devient

$$f(X, Y, \sqrt{C^2 n^2 - X^2 - Y^2}) = 0.$$

Donc « pour passer de l'équation du cône incolore, » transformée avec z normal à la lame, à l'équation de » la ligne incolore réelle, il suffit de remplacer dans la » première équation z par $\sqrt{C^2 n^2 - x^2 - y^2}$, en laissant x et y tels quels (*). »

(*) Ces deux méthodes de recherche de l'équation de la ligne incolore réelle, commodes dans les applications aux cas particuliers, donnent lieu à des calculs très compliqués dans le cas général ; on verra plus loin une méthode permettant de trouver l'équation générale de la ligne incolore réelle rapportée directement aux vibrations des deux nicols.

Application à quelques cas particuliers.

Lame biaxe normale à la bissectrice $\frac{1}{c}$. — La vibration MNP du nicol se trouve dans le plan des axes d'élasticité $\frac{1}{a}$ et $\frac{1}{b}$; on a donc, en désignant par ω l'angle que $\frac{1}{a}$ fait avec MNP,

$$M = \cos \omega, \quad N = \sin \omega, \quad P = 0;$$

l'équation (1) devient

$$x^2 \cos^2 V - y^2 - z^2 \sin^2 V + xy(\operatorname{tg} \omega - \cot \omega \cos^2 V) = 0.$$

Pour avoir l'équation du cône réfracté, on tire des équations (2), en observant qu'ici $uvw = 001$, et en posant $\frac{n}{n_v} = l$,

$$\frac{x^2}{z^2} = \frac{X^2}{(X^2 + Y^2)(l^2 - 1) + l^2 Z^2};$$

$$\frac{y^2}{z^2} = \frac{Y^2}{(X^2 + Y^2)(l^2 - 1) + l^2 Z^2};$$

puis, en remplaçant, dans l'équation du cône incolore,

$$X^2(1 - l^2 \sin^2 V) - Y^2(\cos^2 V + l^2 \sin^2 V) - l^2 Z^2 \sin^2 V + XY(\operatorname{tg} \omega - \cot \omega \cos^2 V) = 0.$$

Le cône réfracté est donc aussi du second degré.

En éliminant Z entre cette équation et

$$X^2 + Y^2 + Z^2 = \rho^2,$$

on obtient, pour l'équation de la ligne incolore réelle,

$$X^2 - Y^2 \cos^2 V + XY(\operatorname{tg} \omega - \cot \omega \cos^2 V) = C^2 n^2 \sin^2 V. \quad (5)$$

C'est donc une hyperbole du second degré, qui s'ap-

proche de la forme équilatère à mesure que l'angle axial diminue. Pour $V = 0$, l'équation devient

$$X^2 - Y^2 - 2XY \cot 2\omega = 0,$$

et se scinde en

$$Y = X \operatorname{tg} \omega, \quad Y = -X \cot \omega;$$

c'est la croix noire, parallèle aux sections des nicols, des lames uniaxes normales à l'axe optique.

Pour construire l'équation (5), prenons d'abord pour axes les vibrations des nicols, x étant la vibration MNP; après transformation, on obtient

$$x^2 + xy \frac{\operatorname{tg} \omega + \cot \omega \cos^2 V}{\sin^2 V} = C^2 n^2. \quad (6)$$

Pour $y = 0$, $x = \pm Cn$; la ligne passe donc par deux points fixes tels que F, pendant la rotation de la platine.

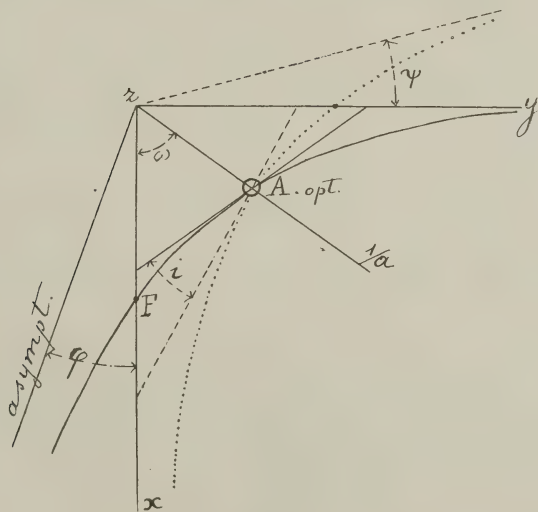


FIG. 4.

La première asymptote est l'axe des y , la seconde fait avec l'axe des x (fig. 4) un angle donné par

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\sin^2 V}{\operatorname{tg} \omega + \cot \omega \cos^2 V};$$

pendant la rotation de la platine, φ passe par un maximum (*) pour

$$\operatorname{tg} \omega_1 = \cos V,$$

la valeur maximum étant donnée par

$$\operatorname{tg} \varphi_m = \frac{1}{2} \sin V \operatorname{tg} V;$$

on voit que l'angle des asymptotes dépasse 90° d'une quantité qui augmente avec V :

V	ω_1	$\varphi_m^{(**)}$
15°	$44^\circ 0',5$	$1^\circ 59'$
30°	$40^\circ 53',5$	$8^\circ 13'$
45°	$35^\circ 16'$	$19^\circ 28',5$

(*) Le dénominateur de $\operatorname{tg} \varphi$, qui est la somme de deux quantités dont le produit est constant, passe par un minimum lorsque ces quantités sont égales entre elles.

(**) Entre ω_1 et φ_m se passe la relation

$$\varphi_m = 90^\circ - 2\omega_1.$$

Pour avoir la courbe incolore produite par le cône dans lequel les plans de vibration passent par y , il suffit de changer dans l'équation (6) x en y , y en x et ω en $90^\circ - \omega$. On obtient

$$y^2 + xy \frac{\cot \omega + \operatorname{tg} \omega \cos^2 V}{\sin^2 V} = C^2 n^2$$

et

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\sin^2 V}{\cot \omega + \operatorname{tg} \omega \cos^2 V}.$$

Cette courbe a été dessinée en ponctué.

Pour estimer la divergence des deux lignes incolores, calculons l'angle i des tangentes menées à ces courbes en leur point de rencontre, c'est-à-dire au pôle de l'axe optique; on obtient

$$\operatorname{tg} i = \frac{2(\operatorname{tg} \omega + \cot \omega) \sin^2 V}{3 - \cos^4 V + \cos^2 V (\operatorname{tg}^2 \omega + \cot^2 \omega)};$$

pendant la rotation de la platine le plus grand écart s'observera pour $\omega = 45^\circ$; l'écart maximum est donné par

$$\operatorname{tg} i_m = \frac{4 \sin^2 V}{4 - \sin^4 V};$$

i_m augmente avec V et atteint $28^\circ 4',5$ pour $V = 45^\circ$.

*
* * *

Pour $\omega = 0$ ou $\omega = 90^\circ$, les deux lignes incolores se transforment en la croix noire

$$x = 0, \quad y = 0.$$

UNIAXES.

Cône incolore. — Pour $V = 0$, l'équation (1) se scinde en

$$My - Nx = 0 \quad (7)$$

et

$$P(x^2 + y^2) = (Mx + Ny)z. \quad (8)$$

Il y aura donc deux surfaces incolores correspondant au même nicol : un plan passant par la vibration MNP et l'axe optique, et un cône du second degré dont les sections parallèles à $z = 0$ sont circulaires. Ce cône, qui a pour génératrices l'axe optique et la vibration, a pour plan de symétrie le plan incolore, de sorte que sa section circulaire, qui est normale à l'axe optique, a pour diamètre une droite du plan incolore terminée d'un côté à la vibration, de l'autre à l'axe optique (*).

Ainsi : pendant la rotation d'une lame uniaxe quelconque, autour de l'axe du microscope, la base du cône incolore s'obtient en menant d'un point quelconque de la vibration fixe la perpendiculaire à la position variable de l'axe optique et décrivant sur cette perpendiculaire comme diamètre un cercle normal au plan déterminé par la vibration et par l'axe optique.

(*) On arrive immédiatement à ce résultat en observant que la surface d'élasticité étant de révolution autour de l'axe des z , on aurait pu prendre pour plan des xz le plan passant par l'axe optique et la vibration; dans ce cas, comme $N = 0$, l'équation du cône serait de la forme $x^2 + y^2 = kxz$; etc.

*
* * *

Lignes incolores d'une lame uniaxe faisant l'angle φ avec l'axe optique. — Les axes d'élasticité devenant indéterminés dans le plan normal à l'axe optique, prenons pour

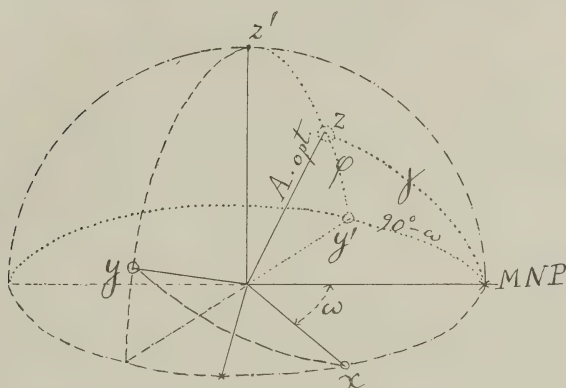


FIG. 5.

axe des x la trace de ce plan sur le plan de la lame. On a (fig. 5)

$$M = \cos \omega$$

$$P = \cos \gamma = \cos \varphi \sin \omega$$

$$N = -\sin \varphi \sin \omega \quad (*)$$

L'équation (8) devient

$$\sin \omega \cos \varphi (x^2 + y^2) = z(x \cos \omega - y \sin \varphi \sin \omega).$$

En prenant pour axe z' la normale à la lame, pour y' la projection de l'axe optique sur celle-ci, l'axe des x

(*) Le signe est choisi de manière que pour $\varphi = 90^\circ$, $N = -\sin \omega$.

restant le même, une transformation plane dans yz (*) donne pour l'équation transformée du cône incolore

$$x^2 + z^2 - yz \operatorname{tg} \varphi - xz \operatorname{tg} \varphi \cot \omega - xy \cot \omega = 0.$$

Pour passer à l'équation de la ligne incolore réelle, on a vu qu'il suffit de remplacer dans l'équation précédente

$$z \quad \text{par} \quad \sqrt{C^2 n^2 - x^2 - y^2},$$

ce qui donne

$$y^2 + xy \cot \omega + (y + x \cot \omega) \operatorname{tg} \varphi \sqrt{C^2 n^2 - x^2 - y^2} = C^2 n^2. \quad (a)$$

Après les mêmes transformations, l'équation (7) donne comme ligne incolore réelle

$$y^2 + x^2 (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \omega) - 2xy \sin^2 \varphi \operatorname{tg} \omega = C^2 n^2 \cos^2 \varphi. \quad (b)$$

Les équations (a) et (b) représentent les lignes incolores relatives à un même nicol; on obtiendrait celles qui se rapportent au second nicol en remplaçant dans ces équations ω par $90^\circ + \omega$.

*
* *
*

Lame uniaxe normale à l'axe optique. — Pour $\varphi = 90^\circ$, les équations (a) et (b) deviennent respectivement

$$y = -x \cot \omega^{(**)};$$

$$y = x \operatorname{tg} \omega;$$

croix noire suivant les vibrations des nicols.

(*) $y = z' \cos \varphi - y' \sin \varphi$, $z = z' \sin \varphi + y' \cos \varphi$.

(**) Outre le cercle incolore limite dont il va être question dans les lames parallèles à l'axe.

*
* *
*

Lame uniaxe parallèle à l'axe optique. — Pour $\varphi = 0$, les équations (a) et (b) deviennent

$$y^2 + xy \cot \omega = C^2 n^2, \quad (c)$$

$$x^2 + y^2 = C^2 n^2.$$

La seconde équation représente une ligne incolore théorique, cercle limite suivant lequel se réfracteraient les rayons émergeant de la lame à 90° ; il est clair, en effet, que toutes les génératrices situées dans le plan de la lame ont un plan de vibration passant par la vibration incidente.

L'hyperbole représentée par l'équation (c) doit être étudiée en détail : c'est elle qui donne l'apparence optique des lames que nous examinons (*).

En prenant pour axes les vibrations des nicols, l'équation (c) devient

$$x^2 + xy \cot \omega = c^2,$$

dans laquelle $c = Cn$. La courbe coupe l'axe des x (vibration du polariseur) à la distance c ; c'est ce point qui est fixe dans la courbe mobile pendant la rotation de la platine.

(*) Ne pas confondre ces hyperboles avec les hyperboles d'égal retard que l'on aperçoit quelquefois en lumière monochromatique et qui, indépendantes de la position de la lame par rapport aux nicols, restent identiques à elles-mêmes pendant la rotation de la platine.

Les asymptotes (fig. 6) sont

$$x = 0,$$

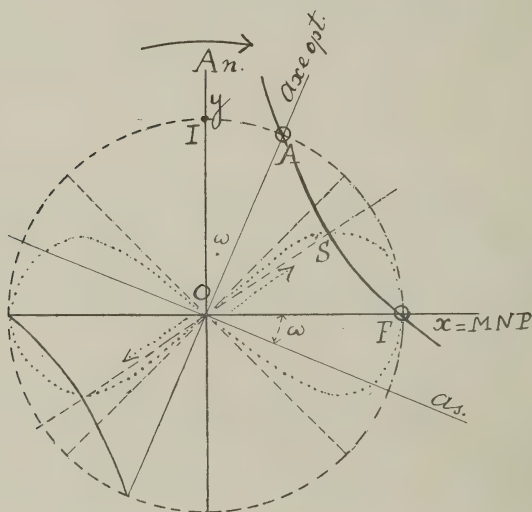


FIG. 6.

vibration de l'analyseur, et

$$y = -x \operatorname{tg} \omega,$$

normale à l'axe optique.

La courbe coupe l'axe optique, $y = x \cot \omega$, sur le cercle ayant pour centre O et pour rayon c .

L'axe transverse est dirigé suivant la bissectrice de l'angle que fait l'axe optique avec la vibration du polariseur :

$$y = x \operatorname{tg} \left(45^\circ - \frac{\omega}{2} \right);$$

les coordonnées du sommet S sont

$$x = c \sqrt{\sin \omega}, \quad y = c \operatorname{tg} \left(45^\circ - \frac{\omega}{2} \right) \sin \omega;$$

la grandeur de l'axe transverse est

$$a = c \sqrt{2} \sqrt{\frac{\sin \omega}{1 + \sin \omega}}.$$

Pour avoir l'équation de la courbe décrite par le sommet S pendant la rotation de la platine, il suffit d'éliminer ω entre deux des trois équations écrites ci-dessus reliant les coordonnées de ce sommet. On obtient

$$y^2 = x^2 \frac{c^2 - x^2}{c^2 + x^2};$$

la courbe, dessinée en ponctué, a sa tangente à l'origine dirigée à 45° des vibrations des nicols (*).

La courbe des sommets étant construite, on peut se faire une idée très nette du mouvement de l'hyperbole incolore pendant la rotation de la platine : de même que le point fixe F, le point mobile A se trouve constamment sur le cercle de rayon c ; en menant par le centre la perpendiculaire à la corde AF, son intersection avec

(*) Le point maximum correspond à

$$\sin \omega = \sqrt{2} - 1, \quad a^2 = c^2 (2 - \sqrt{2});$$

pour $\omega = 45^\circ$,

$$a = c \sqrt{2(\sqrt{2} - 1)} = 0,9402 c;$$

le sommet est déjà très proche du bord du champ.

la courbe des sommets donnera le point S, qui avec F et A détermine l'hyperbole. Ainsi, supposons d'abord $\omega = 0$; A est en I, la perpendiculaire à la corde IF est tangente à la courbe des sommets, de sorte que S est au centre, et ASF devient la croix noire IOF; faisons tourner la platine dans le sens de la flèche : la corde IF s'achemine vers AF, le sommet O vers S, en décrivant une trajectoire qui d'abord coïncide sensiblement avec la bissectrice des vibrations des nicols; au moment où $\omega = 24^{\circ}28'$, le point S est le plus haut possible (en ce moment, l'axe transverse, qui est incliné à $32^{\circ}46'$ sur la vibration du polariseur, a pour longueur 0,7654 c). A partir de ce moment, le point S descend vers le point fixe F, qu'il atteint pour $\omega = 90^{\circ}$, et la ligne incolore se meut dans les parties inaccessibles du champ.

Quant à la ligne incolore relative au polariseur, il suffit, pour l'obtenir, de faire pour y ce que l'on a fait pour x : le point fixe F se trouvera en I et la ligne des sommets s'obtiendra en faisant tourner de 90° dans le plan de la figure celle qui a été obtenue précédemment. Ainsi, dans la position figurée, la seconde ligne incolore serait l'hyperbole inaccessible AI, ayant son sommet sur la bissectrice de l'angle IOA.

Nous pouvons à présent nous rendre compte du phénomène. Pour plus de commodité, plaçons (fig. 7) la section du polariseur devant nous, comme elle se trouve d'ordinaire dans les microscopes (*), et dirigeons l'axe optique suivant la section de l'analyseur. Le point de départ des sommets est O sur la courbe OF, I sur la

(*) Faire tourner la figure 6 de 90° dans son plan vers la gauche.

courbe OI . En donnant à la platine une rotation dextrogyre, I se meut en dehors du champ utile, O s'éloigne à 45° , ce qui nous donnera des sommets s'éloignant de O

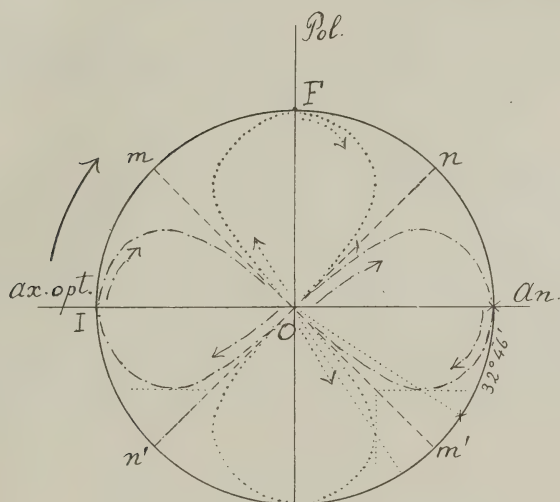


FIG. 7.

dans le sens m et m' ; bientôt le phénomène devient peu net à cause de la présence des deux courbes; après une rotation de 90° , l'axe optique est venu se placer sur la section du polariseur, O se trouve en F , I en O ; en continuant la rotation, F se meut en dehors du champ utile, tandis que I (qui est en O) donne un mouvement de sommets s'éloignant vers n et n' . Après une rotation de 180° , tout est revenu dans la position initiale.

En définitive, on obtient un mouvement de sommets s'écartant du centre du champ sur la bissectrice que l'axe optique occuperait si, en partant de la position d'extinc-

tion, on faisait tourner la lame de 45° . On peut par là reconnaître aisément la position de l'axe optique dans une plaque parallèle à l'axe et déduire, par conséquent, du signe optique de la lame, celui du cristal.

DEUXIÈME MÉTHODE POUR LA RECHERCHE DES LIGNES INCOLORES.

C'est la méthode se basant sur la propriété que les plans de vibration d'un rayon lumineux sont les plans bissecteurs des angles dièdres, formés par les plans conduits par ce rayon et chacun des axes optiques. Cette méthode donne lieu dans le cas général à de très longs calculs. Nous nous bornerons à traiter ici le cas particulier d'une lame biaxe normale à une bissectrice.

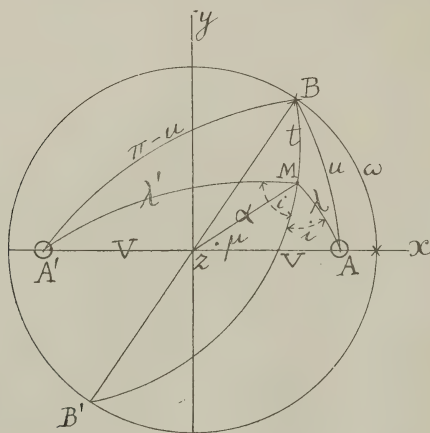


FIG. 8.

Plan du tableau (fig. 8) normal à la bissectrice et

contenant la vibration fixe BB' , donnée par l'angle ω qu'elle fait avec le plan des axes optiques. Pour que zM soit une génératrice du cône incolore, il faut qu'en joignant MA , MA' et traçant l'arc bissecteur de l'angle $2i$ formé par ces arcs, cet arc bissecteur passe par BB' .

En éliminant i entre les équations

$$\begin{aligned}\cos u &= \cos t \cos \lambda - \sin t \sin \lambda \cos i \\ \cos u &= -\cos t \cos \lambda' + \sin t \sin \lambda' \cos i,\end{aligned}$$

on obtient

$$\cos u (\sin \lambda' + \sin \lambda) = \cos t (\lambda' - \lambda). \quad (9)$$

Pour avoir l'équation polaire du cône incolore

$$f(\alpha, \mu) = 0,$$

il suffit de remplacer, dans l'équation (9), λ , λ' , t , u en fonction des coordonnées courantes et des données :

$$\begin{aligned}\cos \lambda &= \cos \alpha \cos V + \sin \alpha \sin V \cos \mu, \\ \cos \lambda' &= \cos \alpha \cos V - \sin \alpha \sin V \cos \mu, \\ \cos t &= \sin \alpha \cos (\omega - \mu), \\ \cos u &= \cos \omega \sin V.\end{aligned}$$

Pour effectuer cette élimination, il faut d'abord transformer (9), de manière à y amener λ et λ' à l'état de $\cos \lambda$ et $\cos \lambda'$. On a successivement :

$$\begin{aligned}\frac{(\cos t + \cos u)^2}{(\cos t - \cos u)^2} &= \frac{\lg^2 \frac{\lambda'}{2}}{\lg^2 \frac{\lambda}{2}} = \frac{(1 - \cos \lambda')(1 + \cos \lambda)}{(1 + \cos \lambda')(1 - \cos \lambda)}, \\ \frac{\cos^2 t + \cos^2 u}{2 \cos t \cos u} &= \frac{1 - \cos \lambda \cos \lambda'}{\cos \lambda - \cos \lambda'}.\end{aligned}$$

Le remplacement donne, pour l'équation polaire du cône incolore,

$$\frac{\sin^2 \alpha \cos^2 (\omega - \mu) + \cos^2 \omega \sin^2 V}{\cos \omega \cos (\omega - \mu)} = \frac{1 - \cos^2 \alpha \cos^2 V + \sin^2 \alpha \sin^2 V \cos^2 \mu}{\cos \mu}.$$

Pour passer à la ligne incolore, on a (p. 378 et fig. 3) (*)

$$x = Cn \sin \alpha \cos \mu, \quad y = Cn \sin \alpha \sin \mu,$$

$$\sin^2 \alpha = \frac{x^2 + y^2}{C^2 n^2}, \quad \cos^2 \alpha = \frac{C^2 n^2 - x^2 - y^2}{C^2 n^2}.$$

En remplaçant α et μ en fonction de x et y , il vient

$$\frac{(x \cos \omega + y \sin \omega)^2 + C^2 n^2 \cos^2 \omega \sin^2 V}{\cos \omega (x \cos \omega + y \sin \omega)} = \frac{C^2 n^2 \sin^2 V + x^2 + y^2 \cos^2 V}{x},$$

ou

$$x^2 - y^2 \cos^2 V + xy (\operatorname{tg} \omega - \cot \omega \cos^2 V) = C^2 n^2 \sin^2 V,$$

qui est l'équation (5) obtenue, page 380, par la première méthode.

TROISIÈME MÉTHODE. — *Recherche de l'équation générale de la ligne incolore réelle, rapportée à la normale à la lame et aux vibrations des nicols.*

Cette méthode consiste à chercher l'équation du cône incolore en prenant pour axes coordonnés, non les axes d'élasticité optique, mais la normale à la lame et les

(*) Nous désignons par x, y les coordonnées du point M' appartenant à la ligne incolore, point dont le rayon vecteur est $Cn \sin \alpha$.

vibrations des nicols, la normale étant prise pour axe des z .

Soit x (fig. 9) la vibration du polariseur par laquelle doit passer un plan de vibration pour chaque rayon

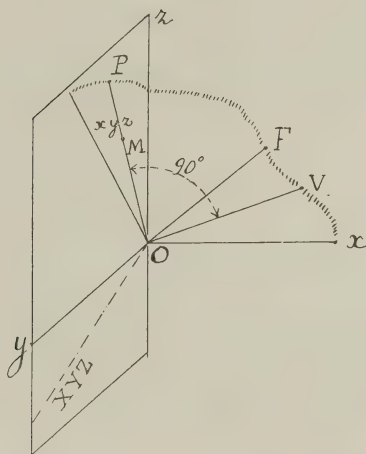


FIG. 9.

appartenant au cône incolore; les axes d'élasticité x_1 , y_1 , z_1 sont donnés par les cosinus directeurs des angles qu'ils font avec les axes coordonnés :

$$x_1 = \frac{1}{a}(def), \quad y_1 = \frac{1}{b}(d'e'f'), \quad z_1 = \frac{1}{c}(d''e''f'').$$

Soit mnp la vibration V rapportée aux axes d'élasticité;

$$\frac{a^2 m}{F}, \quad \frac{b^2 n}{F}, \quad \frac{c^2 p}{F}$$

seront les cosinus directeurs de la force élastique F rapportée aux mêmes axes. Si l'on désigne par α, β, γ et α', β', γ' les angles que la vibration et la force élastique font respectivement avec x, y, z , on a

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= md + nd' + pd'', & F \cos \alpha' &= a^2 md + b^2 nd' + c^2 pd''; \\ (A) \quad \cos \beta &= me + ne' + pe'', & F \cos \beta' &= a^2 me + b^2 ne' + c^2 pe''; \\ \cos \gamma &= mf + nf' + pf'', & F \cos \gamma' &= a^2 mf + b^2 nf' + c^2 pf''. \end{aligned}$$

Soient x, y, z les coordonnées d'un point quelconque M de la direction de propagation normale OP correspondant à V , coordonnées relatives aux axes x, y, z . Les trois droites P, F, V sont dans un même plan, dans lequel P est perpendiculaire à V ; en outre, ce plan doit passer par x . Pour exprimer ces conditions, soit XYZ la normale au plan des quatre droites, normale rapportée à x, y, z .

On a d'abord $X = 0$; puis

$$Y \cos \beta + Z \cos \gamma = 0;$$

$$Y \cos \beta' + Z \cos \gamma' = 0;$$

$$Yy + Zz = 0;$$

$$x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma = 0. \quad (B)$$

En éliminant $\frac{Y}{Z}$ entre les trois premières de ces équations, il vient, en tenant compte de (A),

$$\frac{y}{z} = \frac{\cos \beta}{\cos \gamma} = \frac{\cos \beta'}{\cos \gamma'} = \frac{me + ne' + pe''}{mf + nf' + pf''} = \frac{a^2 me + b^2 ne' + c^2 pe''}{a^2 mf + b^2 nf' + c^2 pf''}.$$

Ces deux équations permettent de calculer les paramètres variables $\frac{m}{p}$, $\frac{n}{p}$ en fonction des coordonnées du point du lieu :

$$\frac{m}{p} = \frac{b^2 - c^2}{a^2 - b^2} \cdot \frac{e''z - f''y}{ez - fy}, \quad \frac{n}{p} = -\frac{a^2 - c^2}{a^2 - b^2} \cdot \frac{e''z - f''y}{e'z - f'y}.$$

Mais, en éliminant α , β , γ de l'équation (B), elle devient

$$\frac{m}{p}(dx + ey + fz) + \frac{n}{p}(d'x + e'y + f'z) + d''x + e''y + f''z = 0;$$

de sorte que l'équation du cône incolore est

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{b^2 - c^2}{a^2 - b^2} \cdot \frac{dx + ey + fz}{ez - fy} - \frac{a^2 - c^2}{a^2 - b^2} \cdot \frac{d'x + e'y + f'z}{e'z - f'y} \\ & + \frac{d''x + e''y + f''z}{e''z - f''y} = 0, \end{aligned} \right.$$

ou, $2V$ étant l'angle des axes optiques autour de $\frac{1}{c}$,

$$\frac{dx + ey + fz}{ez - fy} \cos^2 V + \frac{d'x + e'y + f'z}{e'z - f'y} \sin^2 V = \frac{d''x + e''y + f''z}{e''z - f''y}.$$

Pour passer de cette équation à celle de la ligne incolore réelle, on a vu qu'il suffit d'y remplacer z par $\sqrt{C^2 n^2 - x^2 - y^2}$, de sorte que l'équation générale de la ligne incolore est

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{dx + ey + f\sqrt{C^2 n^2 - x^2 - y^2}}{e\sqrt{C^2 n^2 - x^2 - y^2} - fy} \cos^2 V + \frac{d'x + e'y + f'\sqrt{C^2 n^2 - x^2 - y^2}}{e'\sqrt{C^2 n^2 - x^2 - y^2} - f'y} \sin^2 V \\ & = \frac{d''x + e''y + f'\sqrt{C^2 n^2 - x^2 - y^2}}{e'\sqrt{C^2 n^2 - x^2 - y^2} - f'y}. \end{aligned} \right.$$

*
* *
*

VÉRIFICATION. *Lame normale à la bissectrice* $\frac{1}{c}$. — Dans ce cas, en désignant par ω l'angle que la vibration du polariseur fait avec l'axe $\frac{1}{a}$ (voir fig. 4), on a

$$def = \cos \omega, \sin \omega, 0,$$

$$d'e'f' = \overline{\sin \omega}, \cos \omega, 0,$$

$$d''e''f'' = 001.$$

L'équation (C) devient

$$x^2 + xy \frac{\operatorname{tg} \omega + \cot \omega \cos^2 V}{\sin^2 V} = C^2 n^2,$$

qui est bien l'équation (6) obtenue par la première méthode.

APPENDICE.

Il est utile d'observer que le cône incolore que nous avons obtenu à l'intérieur du cristal est le cône des directions de propagation normale et non le cône des rayons lumineux proprement dits : les plans de vibration sont les mêmes, mais les génératrices diffèrent ; la direction de propagation normale est perpendiculaire à la vibration, tandis que le rayon lumineux est perpendiculaire à la force élastique. Pour obtenir le vrai cône lumi-

neux, il suffirait donc de remplacer la dernière des cinq équations de la page 374 par

$$a^2mx + b^2ny + c^2pz = 0.$$

On obtient

$$a^2(b^2-c^2) \frac{x}{Nz-Py} - (a^2-c^2)b^2 \frac{y}{Px-Mz} + c^2(a^2-b^2) \frac{z}{My-Nx} = 0,$$

ou, en désignant par $2V'$ l'angle autour de z des axes de réfraction conique extérieure,

$$\frac{x \cos^2 V'}{Nz - Py} - \frac{y}{Px - Mz} + \frac{z \sin^2 V'}{My - Nx} = 0.$$

La section de ce cône par le plan des xz donne

$$x = \pm z \operatorname{tg} V',$$

c'est-à-dire que ce cône passe par les axes de réfraction conique extérieure, normales aux sections cycliques de l'ellipsoïde principal.

Seulement, lorsque ce cône lumineux se réfracte en émergeant dans un milieu isotrope, ses génératrices deviennent les directions de propagation normales des ondes réfractées, dont la direction dépend de celle des directions de propagation normale des ondes incidentes et non de celle des rayons lumineux. Le cône, réfracté dans la lentille collecteur, est donc bien celui que nous avons obtenu dans les pages précédentes; la ligne incolore réelle passe bien par les pôles apparents des axes optiques et non par ceux des axes de réfraction conique extérieure.

Sur les fonctions de Volterra et les invariants intégraux ;
par Théophile De Donder.

1. Pendant les années 1887 à 1890, M. Volterra a publié toute une série de travaux très remarquables sur une généralisation de la notion de fonction ordinaire de point; cet éminent géomètre a employé deux dénominations différentes pour désigner ces nouvelles fonctions; il les appelle tantôt *fonctions dépendant d'autres fonctions* (voir notes *a*, *b*, *j*, ci-après), tantôt *fonctions d'hyperespaces* (voir note *d*, ci-après).

M. Fréchet (*) a proposé d'appeler ces fonctions généralisées : les *fonctions de Volterra*.

Je ne m'occuperai ici que des fonctions de Volterra du premier degré de simplicité (voir note *d*); toute fonction d'hyperespaces S_r appartenant à cette classe peut s'exprimer au moyen d'une *intégrale multiple* étendue aux hyperespaces S_r (voir note *e*, pp. 601 à 605) et réciproquement.

2. Liste complète des travaux de M. Volterra *sur les fonctions de Volterra*. Dans les *Atti della R. Acc. Lincei. RENDICONTI* pubblicati per cura dei segretari. Roma :

a) *Sopra le funzioni che dipendono da altre funzioni*, 1887, sér. 4, vol. III, 2^e semestre, pp. 97, 141 et 153.

b) *Sopra le funzioni da linee*, 1887, sér. 4, vol. III, 2^e semestre, pp. 225 et 274.

(*) *Sur une extension de la méthode de Jacobi-Hamilton*. (ANNALI DI MAT., 1905, sér. 3^a, t. XI.)

c) *Sopra una estensione delle teoria di Riemann sulle funzioni di variabili complesse*, 1887, sér. 4, vol. III, 2^e semestre, p. 281; 1888, sér. 4, vol. IV, 1^{er} semestre, pp. 107 et 196.

d) *Delle variabili complesse negli iperspazii*, 1889, sér. 4, vol. 5, 1^{er} semestre, pp. 158 et 291.

e) *Sulle funzione conjugate*, 1889, sér. 4, vol. V, 1^{er} semestre, p. 599.

f) *Sulle funzione di iperspazii e sui loro parametri differenziali*, 1889, sér. 4, vol. V, 1^{er} semestre, p. 630.

Dans les *Acta mathematica* :

g) *Sur une généralisation de la théorie des fonctions d'une variable imaginaire*, 1^{er} mémoire, 1889, t. XII, pp. 233-286.

Dans les *Rendiconti* cités plus haut :

h) *Sulle equazioni differenziali che provengono da questioni di calcolo delle variazione*, 1890, sér. 4, vol. VI, 1^{er} semestre, p. 43.

i) *Sopra una estensione della teoria Jacobi-Hamilton del calcolo delle variazioni*, 1890, sér. 4, vol. VI, 1^{er} semestre, p. 127.

Dans les *Comptes rendus* (Acad. des sciences. Paris) :

j) *Sur les fonctions qui dépendent d'autres fonctions*, 1906, le 19 mars.

Cette dernière note, dans laquelle M. Volterra annonce qu'il a fait à l'Université de Stockholm un cours sur les fonctions d'hyperespaces, m'a amené à publier ce résumé-ci, dont une première rédaction plus succincte a été déposée, sous pli cacheté, à l'Académie royale de Belgique, le 10 janvier 1906.

3. Je désignerai par U_r une fonction d'hyperespaces S_r du premier degré de simplicité, exprimée au moyen d'une

intégrale multiple étendue à S_r . L'élément infinitésimal de cette intégrale sera désigné par u_r ou simplement par u . Si tout élément u_r de U_r est *invariant* par rapport aux équations différentielles

$$\frac{dx_i}{X_i} = dt, \quad i = 1 \dots n,$$

la fonction U_r sera, d'après M. Poincaré, un *invariant intégral* (*).

Les *covariants intégraux* (voir E, nos 43-47) sont des fonctions U_r cogrédientes à des fonctions entières et rationnelles de t ; ces fonctions satisfont à l'équation, que j'ai appelée $(d\mathfrak{J})$:

$$\frac{d^m u}{dt^m} = 0,$$

où $m \equiv$ entier quelconque, et

$$\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^n X_i \frac{\partial}{\partial x_i}.$$

Ces covariants intégraux peuvent être *généralisés* en les définissant au moyen d'une *équation* $(d\mathfrak{J})$ *plus générale*; ces équations $(d\mathfrak{J})$ doivent être *homogènes* par rapport à u et aux dérivées $\frac{d}{dt}$ de u , sinon on se trouverait en présence d'infiniment petits d'ordres différents dans une même équation. Ce qui précède s'étend aisément au cas où il y aura plusieurs variables indépendantes (E, n° 41).

Voici un exemple très simple. Supposons que chaque

(*) Voir mon *Étude sur les invariants intégraux*. (RENDICONTI CIRCOLO MAT. PALERMO, 1901, t. XV; 1902, t. XVI.) Ces mémoires seront désignés plus loin par E.

élément u_r de la fonction $U_r = \iiint M \delta x \delta y \delta z$ soit cogré-
dient à $a \sin(t + b)$, autrement dit que $M \delta x \delta y \delta z$ ait
l'allure d'un mouvement pendulaire simple par rapport
aux équations

$$\frac{dx}{X} = \frac{dy}{Y} = \frac{dz}{Z} = dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Posons

$$R \equiv \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}.$$

De

$$\frac{d^2 u}{dt^2} + u = 0$$

on déduit que M doit satisfaire à

$$\frac{d^2 M}{dt^2} + 2R \frac{dM}{dt} + M \left(\frac{dR}{dt} + R^2 + 1 \right) = 0;$$

M dépendra de deux constantes arbitraires, ou si l'on
veut, de deux invariants des équations (1).

En général, on aura pour une équation $(d\delta)$ quelconque :

$$U_r < > u_r,$$

puisque U_r est une somme de ∞^r d'éléments u_r .

4. M. Volterra a appliqué ses fonctions à l'étude des
équations canoniques de Jacobi-Hamilton (voir *h* et *i*,
ainsi que le mémoire cité de M. Fréchet). On peut
retrouver ces mêmes résultats en utilisant les invariants
intégraux relatifs (voir E, chapitre XIII, où j'ai constaté
que « la théorie des invariants intégraux peut être consi-
dérée comme l'inverse du calcul des variations, dont elle
fournit toutes les formules sans intégration par parties;

elle en indique nettement la *généralisation* par la considération d'un nombre quelconque de paramètres λ »).

J'arrive au théorème suivant : *L'invariant relatif*

$$\left\{ \begin{aligned} j_1 &\equiv \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_k^n p_{ik} \begin{vmatrix} \frac{\partial x_i}{\partial t_2} & \frac{\partial x_k}{\partial t_2} \\ \frac{\partial x_i}{\partial t_1} & \frac{\partial x_k}{\partial t_1} \end{vmatrix} \\ j_2 &\equiv -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_k^n p_{ik} \begin{vmatrix} \frac{\partial x_i}{\partial t_1} & \frac{\partial x_k}{\partial t_1} \\ \frac{\partial x_i}{\partial t_2} & \frac{\partial x_k}{\partial t_2} \end{vmatrix} \end{aligned} \right.$$

caractérise les équations canoniques généralisées (par M. Volterra) :

$$\left\{ \begin{aligned} \sum_k^n \frac{\partial(p_{ik}, x_k)}{\partial(t_1, t_2)} &= \frac{\partial H}{\partial x_i} \\ \frac{\partial(x_i, x_k)}{\partial(t_1, t_2)} &= -\frac{\partial H}{\partial p_{ik}}, \end{aligned} \right.$$

où $x_i, p_{ik} \equiv -p_{ki}$ sont des variables dépendant des deux variables indépendantes t_1 et t_2 ; H est une fonction quelconque des x_i, p_{ik}, t_1 et t_2 .

Ce théorème signifie que l'équation ou la relation $(d\delta)$

$$\frac{dj_1}{dt_1} + \frac{dj_2}{dt_2} = \delta W,$$

où W est une fonction quelconque des x_i, p_{ik}, t_1 et t_2 , n'est vérifiée que par les équations canoniques généralisées; on aura

$$W \equiv H + \sum_{ik} p_{ik} \frac{\partial H}{\partial p_{ik}},$$

où $\sum_{i,k}$ indique une sommation étendue aux *combinaisons* deux à deux des nombres $1 \dots n$. (A comparer avec E, n° 52.)

5. Le problème de Pfaff étendu aux fonctions U_r permettra d'approfondir l'étude des relations d'isogénéité de Volterra, des fonctions élémentaires, des fonctions conjuguées, etc. (voir d, e, f, g ; voir aussi E, II^e mémoire : Avertissement et compléments).

6. En cherchant la généralisation des *cogrédiances* que j'ai utilisées récemment (*), j'ai trouvé des *cogrédiances attachées à des formes multilinéaires d'un degré quelconque*, qui sont équivalentes aux formules données par M. Volterra (voir f , p. 656); mais ce géomètre n'a considéré que des formes différentielles où tous les $d_1x_i, d_2x_i \dots$ sont identiques; le résultat que j'obtiens est donc plus général. D'autre part, la méthode que j'avais employée est plus simple que celle de M. Volterra pour ce qui concerne les *cogrédiances* 2''' à 5''' (voir tableau ci-après); l'utilisation de ces *cogrédiances* devient facile grâce à la théorie des invariants de M. Poincaré (voir E, n° 28). Pour toutes ces raisons, je crois qu'il est encore intéressant de dresser le tableau de ces *cogrédiances*; mais avant de le faire, j'indiquerai rapidement la signification des notations que je vais employer.

(*) Voir *Application nouvelle des invariants intégraux* (MÉMOIRES IN-8° DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, 1904 et 1905, t. I) ainsi que ma note *Sur les invariants différentiels*. (RENDICONTI. Palermo, 1906, t. XXI.)

Considérons les formes multilinéaires distinctes ou non distinctes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{k_1} \sum_{k_2} a_{k_1 k_2} \delta_1 x_{k_1} \delta_2 x_{k_2} \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \sum_{k_1} \sum_{k_2} l_{k_1 k_2} \delta_1 x_{k_1} \delta_2 x_{k_2} \end{array} \right.$$

et posons

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{k_1 k_2} \equiv a_{k_1}^1 a_{k_2}^2 \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ l_{k_1 k_2} \equiv l_{k_1}^1 l_{k_2}^2 \end{array} \right.$$

$$\left| \begin{array}{cc} a_1^1 & \dots & a_n^1 \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ l_1^1 & & l_n^1 \end{array} \right| \equiv (a_1^1 \dots l_n^1); \quad \left| \begin{array}{cc} a_1^2 & \dots & a_n^2 \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ l_1^2 & \dots & l_n^2 \end{array} \right| \equiv (a_1^2 \dots l_n^2); \dots$$

Pour obtenir le *mineur* de $a_{k_1 k_2}$ dans $(a_1^1 \dots l_n^1) (a_1^2 \dots l_n^2)$, on barre respectivement dans ces déterminants les rangées qui se croisent en $a_{k_1}^1$, puis en $a_{k_2}^2$; on effectue le produit des déterminants ainsi obtenus et l'on revient à la notation ordinaire $a_{k_1 k_2}, \dots, l_{j_1 j_2}$. Ce mineur sera désigné par $\min$ de $a_{k_1}^1 a_{k_2}^2$.

Pour obtenir le *mineur* de

$$\left| \begin{array}{cc} a_{k_1}^1 & a_{j_1}^1 \\ b_{k_1}^1 & b_{j_1}^1 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{cc} a_{k_2}^2 & a_{j_2}^2 \\ b_{k_2}^2 & b_{j_2}^2 \end{array} \right|$$

dans

$$(a_1^1 \dots l_n^1) (a_1^2 \dots l_n^2),$$

on barre respectivement dans ces déterminants les rangées qui se croisent aux éléments contenus dans le premier, puis dans le second de ces déterminants du second ordre; on multiplie les déterminants ainsi obtenus et l'on revient à la notation ordinaire.

On opérera de même dans le cas des formes différentielles multilinéaires d'un *degré* > 2 . Quand le degré est *impair*, il faut que les symboles $a_{k_1}, b_{j_1} \dots l_{p_1}$ ne soient pas équivalents.

Le signe $< >$ se lit *cogrédient* à. Les indices *numériques* (tels que 1 et 2 dans $M_1 M_2$) servent à distinguer deux fonctions cogrédientes, différentes.

B. — *Cogrédientes et paramètres différentiels.*

$$1. \quad D \equiv (a_1^1 \dots l_n^1) (a_1^2 \dots l_n^2) < > M_1 M_2.$$

$$2. \quad \frac{\min a_{k_1}^1 a_{k_2}^2}{D} < > (-1)^{k_1+k_2} \xi_{k_1}^1 \xi_{k_2}^2.$$

$$3. \quad \frac{\min \begin{vmatrix} a_{k_1}^1 & a_{j_1}^1 \\ b_{k_1}^1 & b_{j_1}^1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{k_2}^2 & a_{j_2}^2 \\ b_{k_2}^2 & b_{j_2}^2 \end{vmatrix}}{D} < > (-1)^{k_1+k_2+j_1+j_2} \xi_{k_1 j_1}^1 \xi_{k_2 j_2}^2.$$

.....

$$4. \quad \frac{\begin{vmatrix} a_{k_1}^1 & a_{j_1}^1 \\ b_{k_1}^1 & b_{j_1}^1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{k_2}^2 & a_{j_2}^2 \\ b_{k_2}^2 & b_{j_2}^2 \end{vmatrix}}{D} < > (-1)^{k_1+k_2+j_1+j_2} \xi_{k_1 j_1}^1 \xi_{k_2 j_2}^2 \begin{matrix} k_1 < j_1 \\ k_2 < j_2 \end{matrix}.$$

$$5. \quad \frac{a_{k_1}^1 a_{k_2}^2}{D} < > (-1)^{k_1+k_2} \xi_{k_1}^1 \xi_{k_2}^2.$$

$$6. \quad \frac{1}{D} < > \xi_1^0 \xi_2^0.$$

$$2' \quad \sum_{k_2}^n (-1)^{k_2} M_{k_2} \frac{\min a_{k_1}^1 a_{k_2}^2}{D} < > (-1)^{k_1} \xi_{k_1} < > \frac{M_{k_1}}{M}.$$

.

$$5' \quad \sum_{k_2}^n (-1)^{k_2} M_{k_2} \frac{a_{k_1}^1 a_{k_2}^2}{D} < > (-1)^{k_1} \xi_{k_1} < > \frac{M_{k_1}}{M}.$$

$$\left. \begin{aligned} 2'' \quad I &\equiv \sum_{k_1} \sum_{k_2} (-1)^{k_1+k_2} M_{k_1}^1 M_{k_2}^2 \frac{\min a_{k_1}^1 a_{k_2}^2}{D} \\ &\dots \dots \dots \\ 5'' \quad I &\equiv \sum_{k_1} \sum_{k_2} (-1)^{k_1+k_2} M_{k_1}^1 M_{k_2}^2 \frac{a_{k_1}^1 a_{k_2}^2}{D} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Généralisation} \\ \text{du} \\ \text{paramètre} \\ \text{différentiel } \Delta_1. \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} 2''' \quad M_{k_1} &\equiv M \sum_{k_2} (-1)^{k_2} M_{k_2} \frac{\min a_{k_1}^1 a_{k_2}^2}{D}; \\ &\text{d'où } M \equiv \sum_{k_1} (-1)^{k_1} \frac{\partial M_{k_1}}{\partial x_{k_1}} \\ &\dots \dots \dots \\ 5''' \quad M_{k_1} &\equiv M \sum_{k_2} (-1)^{k_2} M_{k_2} \frac{a_{k_1}^1 a_{k_2}^2}{D}; \\ &\text{d'où } M \text{ (voir E).} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Généralisation} \\ \text{du} \\ \text{paramètre} \\ \text{différentiel } \Delta_2. \end{array}$$

ÉLECTIONS.

La Classe se constitue en comité secret pour procéder aux élections pour les places vacantes dans la Section des sciences naturelles.

Ont été élus :

Membre titulaire (sauf approbation royale) : M. Auguste Lameere, correspondant.

Correspondant : M. A. Rutot, conservateur au Musée royal d'histoire naturelle, à Bruxelles.

Associé : M. Otto Bütschli, professeur à l'Université d'Heidelberg.

OUVRAGES PRÉSENTES.

Bambeke (Ch. Van). Aperçu historique sur les espèces du G. Scleroderma (*Pers. p. p.*) emend- *Fries* de la Flore belge et considérations sur la détermination de ces espèces. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (11 p.).

Pelseneer (Paul). Trématodes parasites de mollusques marins. Paris, 1906; extr. in-8° (26 p. et 5 pl.).

Doudou (Ernest). La grotte de Brialmont. Seraing, 1906; extr. in-8° (4 p.).

Dony-Hénault (Oct. et Alice). Sur la prétendue radio-activité du peroxyde d'hydrogène. Liège, 1906; extr. in-8° (20 p.).

BRUXELLES. *État Indépendant du Congo*. Mission scientifique Congo-Nil. Résultats des observations astronomiques,

magnétiques et altimétriques effectuées sur le territoire de l'État (1902-1905); par le commandant Lemaire, Ch. 1906; in-4°.

ALLEMAGNE ET AUTRICHE-HONGRIE.

Becker (E.) et Valentiner (W.). Bestimmung der Längendifferenz zwischen der Sternwarte bei Heidelberg und der Sternwarte in Strassburg, im Jahre 1903. Carlsruhe, 1906; in-4° (79 p.).

Hellmann (G.). Die Niederschläge in den norddeutschen Stromgebieten, Band I-III. Berlin, 1906; 3 vol. gr. in-8°.

HAMBOURG. *Naturwissenschaftlicher Verein.* Verhandlungen, dritte, Folge, XIII, 1906.

IGLO. *Karpathen-Verein.* Jahrbuch, XXXIII. Jahrgang 1906.

KÖNIGSBERG. *Physikalisch-ökonomische Gesellschaft.* Schriften, 1905.

MUNICH. *Kgl. Akademie der Wissenschaften.* Gedächtnisrede auf Karl Alfred von Zittel, am 15 März 1905 (August Rothpletz). 1905; in-4°.

Ihering (Hermann von). The anthropology of the State of S. Paulo, Brazil, second edition. São Paulo, 1906; in-8° (52 p. et 2 cartes).

WASHINGTON. *U. S. National Museum.* Proceedings, volume XXIX, 1906.

FRANCE.

Moissan (Henri). Traité de chimie minérale, tome V (et dernier) : Métaux. Paris, 1906; in-8°.

Raspail (Xavier). Une station ornithologique dans l'Oise. Nouvelles observations sur les oiseaux ayant niché dans le périmètre du territoire de Gouvieux, suivies de la liste des oiseaux qui y sont régulièrement ou accidentellement de passage. Paris, 1905; extr. in-8° (68 p., 1 carte et 22 figures).

Cabreira (Antonio). Sur les propriétés de deux cercles égaux et tangents. Coïmbre, 1906; in-8° (11 p.).

— Sur le problème relatif à la résolution d'un triangle dont on connaît deux côtés et l'angle opposé à l'un d'eux. Paris, 1906; extr. in-8° (2 p.).

Claxton (T.-F.). Climate of Pemplemousses, in the Island of Mauritius. Maurice, 1905; in-8° (29 p.).

Mossman (R. C.). Some meteorological results of the Scottish antarctic Expedition. Édimbourg, 1906; extr. in-8° (19 p. et 3 pl.).

Stodolkiewicz (A.-J.). Appendice à la théorie des équations différentielles. Varsovie, 1906; in-8° (37 p.).

COPENHAGUE. *Conseil international pour l'exploration de la mer*. Publications de circonstance, n° 33 : — Catalogue des espèces de plantes et d'animaux observées dans le plankton recueilli pendant les expéditions périodiques, depuis le mois d'août 1902 jusqu'au mois de mai 1905; n° 34 : — Methods for measuring direction and velocity of currents in the sea (F. Nansen). 1905.



BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1906. — N° 7

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 7 juillet 1906.

M. J.-B.-V. MASIUS, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier EDM. MARCHAL, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. C. Le Paige, *vice-directeur* ; Éd. Dupont, Éd. Van Beneden, C. Malaise, F. Plateau, J. De Tilly, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. De Heen, Ch. Lagrange, Léon Fredericq, A. Lancaster, Julien Fraipont, A. Jorissen, Pol. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, Aug. Lameere, *membres* ; G. Cesàro, F. Swarts, Th. Durand et A. Rutot, *correspondants*.

M. Deruyts écrit pour motiver son absence.

Dès l'ouverture de la séance, M. le Directeur installe les nouveaux élus : M. A. Lameere, membre titulaire, et M. A. Rutot, correspondant. Il leur adresse le compliment d'usage de bienvenue et ajoute que la Classe compte sur leur précieux concours pour ses travaux.

CORRESPONDANCE.

M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique adresse une ampliation de l'arrêté royal en date du 2 juin dernier, approuvant, selon l'article 7 des Statuts organiques, l'élection de M. Auguste Lameere comme membre titulaire de la Section des sciences naturelles.

— Le même Ministre met à la disposition de la Classe cinq exemplaires du rapport du jury qui a décerné le prix décennal de mathématiques appliquées pour la période de 1894-1902.

— MM. Lameere et Rutot et le professeur O. Bütschli, de l'Université d'Heidelberg, élu associé, remercient pour leur élection.

— La Classe prend notification que, du 3 au 8 septembre, se tiendra, dans le Palais des Académies, le Congrès de l'Association internationale pour l'essai des matériaux.

— M. Albert Meurice, ingénieur-chimiste, 14, rue Simonis, à Bruxelles, demande le dépôt d'un pli cacheté (*Procédé permettant de retirer économiquement des résidus de pyrites, les minimes quantités de zinc, cobalt, etc., qu'ils renferment*). — Adopté.

— M. Beernaert, président du Congrès de l'Association internationale pour l'étude des régions polaires, adresse les documents imprimés relatifs à ce Congrès, qui se tiendra, dit-il, à Bruxelles, au mois de septembre prochain, et exprime en même temps le désir que les membres de l'Académie veuillent bien participer aux travaux de ce Congrès.

La Classe désigne à cet effet MM. Fraipont, Gravis, Lameere, Lancaster, Le Paige, Mourlon et Van Beneden.

— M. le Secrétaire perpétuel présente la publication portant pour titre : *Les prix Nobel en 1901, en 1902 et en 1905*, faite par ordre des Corporations chargées de décerner ces prix.

La note de M. Marchal paraîtra dans le *Bulletin* de la séance.

— L'Université de Californie (*The University Press*), à Berkeley (Californie), envoie le rapport préliminaire de la Commission chargée de s'occuper des tremblements de terre du 18 avril dernier.

— M. F. Omori, docteur en sciences envoie de Tokyo *Note (on the San Francisco earthquake of April 18, 1906)*. Cette note est extraite des *Publications of the Earthquake Investigation Committee in Foreign Languages* n° 21. Appendix II, Tokyo, 1906.

— Hommages d'ouvrages :

1° *Archives de biologie*; par Édouard Van Beneden et Charles Van Bambeke, tome XXII, fascicule 1^{er};

2° *Cours de chimie organique*; par Frédéric Swarts;

3° Vingt-deux brochures de géologie et de préhistoire publiées de 1897 à 1906 par A. Rutot (les titres seront imprimés dans le *Bulletin* de la séance).

4° A) *Projekt einer Uhrenanlage für die K. Belgische Sternwarte in Uccle*; B) *Zeitübertragung durch das Telephon*; C) *Transmission téléphonique de l'heure*; par S. Reifler, de Munich;

5° *Projet d'une exploration systématique des régions polaires*; par Henryk Arctowski;

6° *Traité de trigonométrie plane et sphérique* (2^e édition); par l'abbé E. Gelin;

7° *Leo Errera, mit Bildnis*; par Ém. De Wildeman;

8° *Ueber die Anwendung von biologischen Methoden zur Analyse von Nahrungsstoffen*; par A.-J.-J. Vandewelde;

9° *Sur la prétendue radio-activité du peroxyde d'hydrogène*; par Oct. et Alice Dony-Hénault.

— Travaux manuscrits à l'examen :

1° *Sur la chaleur de formation de quelques composés organiques fluorés*; par F. Swarts. — Commissaires : MM. Spring et Henry;

2° *Deux Trématodes nouveaux pour la faune belge : Acanthocotyle branchialis nov. spec. et Distomum turgidum Brandes*; par Victor Willem. — Commissaires : MM. Plateau et Van Beneden.

NOTE BIBLIOGRAPHIQUE.

M. le Secrétaire perpétuel présente la publication portant pour titre : *Les prix Nobel en 1901, en 1902 et en 1903*, faite par ordre des Corporations (institutions suédoises et norvégiennes), chargées de décerner ces prix (1).

ANNÉE 1901.

Alfred Nobel, sa vie et ses travaux, avec portrait, par P.-T. Cleve.

1° *Académie royale des sciences de Suède*. Physique : prix à Wilhelm-Conrad Röntgen, pour la découverte des rayons qui portent son nom. — Chimie : prix à Jacobus-Henricus van 't Hoff, pour la découverte des lois de la chimie dynamique et de la pression osmotique dans des solutions.

2° *Institut royal Carolin de médecine et de chirurgie*. Médecine : prix à Émile von Behring, pour ses travaux relatifs à la sérothérapie et à l'emploi de celle-ci contre la diphtérie.

3° *Académie suédoise*. Littérature : prix à Sully-Prud'homme « pour les mérites éminents dont il a fait preuve, spécialement dans son œuvre poétique ».

4° « Prix Nobel de la Paix » décerné par le Comité Nobel du Parlement norvégien et partagé entre Henri Dunant et Frédéric Passy.

(1) Voir pour les statuts et règlements : *Bulletin* (sciences), 1900, p. 630; notice de M. Henry (*ibid.*), p. 784; extrait des statuts et règlements (*ibid.*), p. 786.

Conférences :

Nobel-Vorlesung, von Prof. J.-H. van 't Hoff ;

Nobel-Vorlesung, von Geheimrat Prof. E. von Behring :

Die Serumtherapie in der Heilkunde und Heilkunst.

Notices biographiques des lauréats, avec portraits.

ANNÉE 1902.

Académie royale des sciences de Suède. Physique : prix à H.-A. Lorentz et à P. Zeeman, pour leurs recherches sur l'influence du magnétisme sur les phénomènes du rayonnement. — Chimie : prix à Emile Fischer pour ses travaux synthétiques dans les groupes du sucre et de la purine.

Institut royal Carolin de médecine et de chirurgie. Physiologie et médecine : prix à Ronald Ross pour ses travaux sur la malaria.

Académie suédoise. Littérature : prix à Théodore Mommsen, « le plus grand maître vivant du temps présent dans l'art de l'exposition historique, spécialement pour son œuvre monumentale : *Römische Geschichte* ».

« Prix Nobel de la Paix », partagé entre Élie Ducommun, secrétaire honoraire du Bureau international permanent de la Paix, à Berne, et le Dr Albert Gobat, directeur du Bureau interparlementaire, à Berne.

Conférences :

Nobel-Vorlesung, von Prof. A.-H. Lorentz.

Nobel-Vorlesung, von Prof. P. Zeeman : *Strahlung des Lichtes im magnetischen Felde.*

Nobel-Vorlesung von Prof. E. Fischer : *Synthesen in der Purin- und Zuckergruppe* ;

Researches of malaria, the Nobel medical prize, lecture by R. Ross.

L'inutilité des guerres démontrée par l'histoire; par Élie Ducommun.

Notices biographiques des lauréats, avec portraits.

ANNÉE 1905.

Académie royale des sciences de Suède. Physique : prix à Henri-Antoine Becquerel, pour sa découverte de la radioactivité spontanée, ainsi qu'à Pierre Curie et à sa femme Marie-Sklodovska Curie, pour leurs travaux sur les phénomènes de la radiation découverts par Henri Becquerel. — Chimie : prix à Svante-Auguste Arrhenius pour sa théorie de dissociation électrolytique.

Institut royal Carolin de médecine et de chirurgie. Physiologie et médecine : prix à Niels-Ryberg Finsen, pour sa méthode du traitement des maladies, spécialement celui du lupus vulgaire, par des rayons de lumière concentrée.

Académie suédoise. Littérature : prix à Bjoernstjerne Bjoernson, pour son œuvre poétique.

« Prix Nobel de la Paix », décerné par le Comité Nobel du Parlement norvégien, à M. William Randal Cremer, membre du Parlement anglais, secrétaire de l'« International arbitration League ».

Conférences :

Sur une propriété nouvelle de la matière, la radio-activité; par Henri Becquerel.

Conférence scientifique; par P. Curie.

Utvecklingen af teorien om den elektrolytiska dissociationen; af Svante Arrhenius.

The progress and advantages of international arbitration.
Address given by W. Randal Cremer.

ASSOCIATION INTERNATIONALE DES ACADÉMIES.

L'Académie impériale de Vienne, directrice pour la troisième session triennale de l'Association internationale des Académies, fait savoir que l'Académie japonaise, récemment fondée par un décret de l'Empereur pour le progrès des sciences, sollicite, conformément au § 2 des statuts de l'Association, de faire partie de celle-ci.

M. le Secrétaire perpétuel transmettra à Vienne la réponse favorable de la Classe des sciences.

 RAPPORTS.

Théorie des parallèles; par le colonel retraité Huberty.

Rapport de M. Ch. Lagrange.

« L'auteur n'a pas échappé à une difficulté bien connue : celle qui consiste à n'introduire implicitement aucune pétition de principe dans la démonstration de choses qui paraissent évidentes. Le « postulatum » qu'il introduit ainsi, sans s'en rendre compte, dans la démonstration qu'il tente du postulatum d'Euclide, c'est qu'une perpendiculaire P à une droite A rencontre nécessairement une parallèle B à cette droite. Or cela n'est pas démontré puisque, s'il peut exister plusieurs parallèles à B menées par un point de A, P pourrait être parallèle à B, c'est-à-dire ne pas rencontrer B. Il m'est donc impossible de proposer l'impression du travail actuel, et je ne puis qu'en demander le dépôt aux archives.

Je ne chercherai nullement, d'ailleurs, à détourner l'honorable auteur de poursuivre ses recherches, par

l'argument facile, mais à mon avis non fondé, que la métagéométrie aurait démontré le caractère illusoire du problème qu'il poursuit. En réalité, et il convient de le dire avec la liberté que commandent la hauteur du sujet et sa portée à tous les points de vue, la métagéométrie, de Lobatchewsky aux géomètres actuels, en tant qu'elle a prétendu établir la possibilité d'espaces non euclidiens, est une erreur. Le sens vulgaire fondé sur l'évidence et qui, d'instinct, ne croit pas à la métagéométrie, a raison contre elle, par des raisons qu'avec toute sa science elle-même n'avait pas jusqu'ici aperçues. Ce résultat, aujourd'hui établi, vaut la peine d'être nettement formulé, tant en lui-même qu'en particulier ici, pour écarter sur la route des chercheurs les obstacles qui naîtraient de la prévention d'idées autorisées.

Les raisons dont je parle ont été formulées par moi avec précision dans des travaux publiés dans nos annales (1) et auxquels je renvoie une fois de plus ceux qui croiraient pouvoir me contredire. »

La Classe décide le dépôt aux archives de la note de M. Huberty.

(1) Voir notamment :

Pour la géométrie euclidienne. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], 1899, n° 7, p. 506.)

La question de la tangente, 1903, p. 1033.

Newton et le principe de la limite, 1903, p. 659.

Sur une démonstration du postulatum d'Euclide, 1904, p. 26.

La droite plus courte distance et le carré de l'hypoténuse, 1904, p. 458.

Sur la raison pour laquelle le nombre des dimensions de l'espace est le nombre trois, 1904, p. 489. Voir aussi, comme abrégé et résumé, mon ouvrage *Mathématique de l'histoire*. Bruxelles, 1900, pp. 673-680, §§ 159-164.

Nouvelles observations sur le sélénium. Sur le sulfoxyde de sélénium; par W. Oechsner de Coninck.

Rapport de M. W. Spring.

« Dans la première note, l'auteur fait connaître que le sélénium obtenu par lui, en réduisant l'acide sélénieux par la lévulose, se transforme, sous l'action de la lumière solaire, en une variété allotropique noir-bleu, dense et insoluble dans le sulfure de carbone.

Dans la seconde note, l'auteur établit que le sulfoxyde de sélénium qui se forme par l'action de cet élément sur l'acide sulfurique, se décompose lentement sous l'action de l'eau pour donner de nouveau du sélénium et de l'acide sulfurique.

J'ai l'honneur de proposer l'insertion de ces observations dans le *Bulletin* de la séance. » — Adopté.

*Revision du mémoire couronné sur les Dicyémides;
par Max Hartmann.*

Rapport de M. Éd. Van Beneden, premier commissaire.

« Je ne puis qu'approuver les modifications et les additions que le Dr Hartmann a apportées à la première rédaction de son travail sur les Dicyémides. Le mémoire y a considérablement gagné.

Les figures nouvelles, qui ont été ajoutées aux anciennes, servent à la justification et à la démonstration des observations consignées dans le manuscrit.

Je propose à la Classe d'ordonner l'impression de l'œuvre remaniée et complétée conformément aux vœux des commissaires et de décider la reproduction, par la lithographie, des cinq planches qui accompagnent le texte. »

M. Aug. Lameere, second commissaire, se rallie aux conclusions du rapport de M. Van Beneden.

Rapport de M. Pelseuer, troisième commissaire

« En renvoyant à son auteur le mémoire de concours sur les Dicyémides, l'Académie lui a fourni l'occasion d'en compléter très notablement le texte et l'illustration, et de lui donner en outre cette forme achevée qui lui manquait.

L'intérêt du travail s'étant ainsi accru et sa rédaction actuelle étant tout à fait satisfaisante, je suis d'accord avec les deux autres commissaires pour proposer à la Classe d'accepter définitivement le mémoire de M. Hartmann. » — Adopté. Le travail figurera dans le Recueil des *Mémoires* in-4°.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Un travail de M. Félix Plateau sur *Les fleurs artificielles et les insectes (Nouvelles expériences et observations)*, sera imprimé dans la collection des *Mémoires* in-8°.

Du brome comme réactif différentiel des alcools aliphatiques, secondaires et tertiaires, isomères; par Louis Henry, membre de l'Académie.

On s'est occupé depuis longtemps de l'action des corps halogènes, et notamment de celle du chlore et du brome, sur les alcools aliphatiques.

On sait que l'action directe de ces éléments se porte, non sur le radical hydroxyle, $-OH$, alcool, mais sur l'hydrogène fixé sur le carbone, avant tout sur l'hydrogène du groupement *carbo-hydroxylé* $C-OH$ quand celui-ci en renferme, comme dans l'alcool méthylique $H_3\underset{|}{C}-OH$, les alcools *primaires* $H_2\underset{|}{C}-OH$ et les alcools *secondaires* $H\underset{|}{C}-OH$, et quand il n'en existe pas, comme c'est le cas dans les alcools *tertiaires* $-\underset{|}{C}-OH$, sur l'hydrogène des groupements carbonés voisins, tels que $-CH_3$, $>CH_2$ et $-\underset{|}{CH}$.

La nature des produits qui résultent de cette action est suffisamment connue, et je ne m'arrêterai pas à en parler ici, *ayant exclusivement pour but de signaler des différences dans la manière d'agir de ces deux éléments vis-à-vis des alcools de divers genres.* Leur action étant au fond la même, je ne m'occuperai dans cette note, d'une portée toute pratique, que du brome, dont l'emploi est à divers points de vue plus avantageux que celui du chlore. Son action est moins énergique et ses caractères extérieurs plus tranchés. Ajoutons à cela que son état physique en rend le maniement plus commode et plus aisé.

Il semble que l'action du brome sur les alcools s'exerce avec d'autant plus d'énergie que l'hydrogène fixé sur le carbone du composant « alcool » est plus rare. La difficulté relative avec laquelle le brome attaque l'alcool méthylique $\text{H}_3\text{C} - \text{OH}$ et les alcools *primaires* $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{CH}_2(\text{OH})$ contraste en effet d'une façon bien instructive avec la virulence brutale de son action sur les alcools *secondaires* $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{C}_n\text{H}_{2n'+1}$.

Il en est de même, dans une certaine mesure, des alcools *tertiaires* $\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OH})$ de divers genres; les plus attaquables sont ceux qui renferment le groupement $-\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}$ immédiatement associé au composant alcool $-\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{OH}$; viennent ensuite et successivement ceux qui renferment les groupements $> \text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ (*). L'action des corps halogènes sur les alcools tertiaires est au fond, à part la modification que le voisinage du composant $-\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{OH}$ détermine dans les aptitudes réactionnelles des groupements hydrocarbonés auxquels il est uni, celle de ces corps sur les hydrocarbures eux-mêmes; on sait déjà que les paraffines dichotomiques renfermant le système $\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{C} \end{smallmatrix} > \text{CH} -$ sont beaucoup plus aisément attaquables dans $> \text{CH}$ que les paraffines normales $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 \dots$ et en général celles qui ne renferment en fait de groupements hydrogénés, susceptibles de substitution, que H_2C et CH_3 .

Sous ce rapport, c'est le *triméthyl-carbinol* $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{OH})$

(*) Voir plus loin les faits précis.

- CH₃ qui présente la plus grande force de résistance relative à l'action du brome, et il y a entre lui et ses dérivés de méthylation, $\frac{\text{H}_5\text{C}}{\text{H}_5\text{C}} > \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ et spécialement $\frac{\text{H}_5\text{C}}{\text{H}_5\text{C}} > \text{C}(\text{OH}) - \text{CH} < \frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_5}$, une différence notable.

Cette force de résistance s'accroît même encore davantage dans le *penta-méthyl-éthanol* (H₅C)₃ - C - C(CH₃)₂.
 OH

J'ai soumis à l'action directe du brome des alcools *secondaires* et des alcools *tertiaires* en C₄, en C₅, en C₆, en C₇, en C₈ et en C₉, et voici ce qui a été constaté sans exception :

a) Les alcools *secondaires* réagissent intensément et même d'une manière quelque peu explosive, dès la température ordinaire, sans qu'il soit nécessaire de chauffer, avec le brome, comme tel. Celui-ci s'y évanouit immédiatement, il y a un notable dégagement de chaleur, mais il ne se dégage pas de gaz bromhydrique, à l'*origine*. Il est absorbé par l'alcool lui-même; du gaz bromhydrique n'apparaît qu'à la suite de la réaction du brome sur la *cétone*, — produit immédiat de la réaction originelle HC-OH + brome, d'où BrC-OH, en réalité C=O + HBr — ou sur l'éther bromhydrique peut-être, produit secondaire de la réaction de HBr sur l'alcool.

b) Les alcools *tertiaires*, au contraire, résistent d'abord, à froid, même au soleil, à l'action du brome; celui-ci s'y dissout en les colorant en brun. Ce n'est que *sous l'action de la chaleur* que la réaction s'établit et, cette fois, avec vivacité; il y a échauffement, décoloration rapide, mais aucun dégagement de gaz bromhydrique, à l'*origine*.

Comme on le verra plus loin, le temps peut parfois suppléer à l'élévation de la température.

On conçoit que des quantités très minimes de matières suffisent pour constater et mettre en évidence des différences réactionnelles aussi tranchées. C'est là évidemment un avantage qui n'est pas à dédaigner. Ces réactions constituent de véritables expériences de leçons.

Au milieu des cas particuliers assez nombreux qui ont été examinés, j'en citerai particulièrement quelques-uns comme offrant un intérêt spécial, sous l'un ou l'autre rapport :

1° A l'étage C_4 , le *méthyl-éthyl-carbinol* $H_5C - CH(OH) - CH_2 \cdot CH_3$ et le *triméthyl-carbinol* $(H_5C)_2 - C(OH) - CH_3$ (*).

2° A l'étage C_5 , les alcools secondaires *normaux* $H_5C - CH(OH) - C_3H_7$ et $H_5C - CH_2 - CH(OH) - C_2H_5$, ainsi que l'alcool secondaire *dichotomique* $(H_5C)_2 - CH - CH(OH) - CH_3$, le *méthyl-isopropyl-carbinol* en comparaison avec le *diméthyl-éthyl-carbinol* $(H_5C)_2 - C(OH) - CH_2 - CH_3$, alcool tertiaire.

(*) Dans une note fort intéressante insérée dans les *Comptes rendus*, tome CXIV, page 753, année 1892, et intitulée : *Sur les aldéhydes et les acétones bromées résultant de l'action du brome sur les alcools de la série grasse*, M. A. Étard s'est occupé aussi de l'alcool butylique tertiaire. Voici ce qu'on y lit :

« Le triméthyl-carbinol donne lieu à une sorte d'explosion en présence du brome. »

C'est là une erreur, due probablement à ce que l'échantillon de l'alcool mis en réaction laissait à désirer quant à sa pureté.

En fait, le triméthyl-carbinol s'échauffe faiblement, alors qu'il se mélange avec le brome liquide ; celui-ci s'y dissout en le colorant en brun. Aucune réaction ne se déclare à froid, même au soleil.

5° A l'étage C_6 , l'alcool pinacolique de Friedel $(H_3C)_3 - C - CH(OH) - CH_3$ et le diméthyl-isopropyl-carbinol $(H_3C)_2 - C(OH) - CH - (CH_3)_2$.

J'ai déjà fait connaître toute la différence que présentent ces deux alcools isomères sous l'action de l'acide chlorhydrique et sous l'action du chlorure d'acétyle. Avec plus de facilité encore, le brome les différencie d'une manière aussi significative. Je me propose de revenir avec détails et complètement sur cette réaction dans un travail spécial, mais je crois utile d'en faire connaître, dès à présent, quelques circonstances principales.

Le diméthyl-isopropyl-carbinol $\begin{matrix} H_3C \\ | \\ H_3C \end{matrix} > C(OH) - CH < \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ éb. 117° (*) dissout le brome en se colorant en brun, mais à froid, comme avec le triméthyl-carbinol $(H_3C)_2 - C(OH) - CH_3$ et son premier dérivé de méthylation, le diméthyl-éthyl-carbinol $(H_3C)_2 - C(OH) - CH_2 - CH_3$ (**); aucune réaction ne se déclare immédiatement, même au soleil. Il est nécessaire de chauffer.

Vers 70° environ, la décoloration commence; à 75° , elle est complète et la réaction s'établit vivement. L'addition successive du brome s'accompagne d'une décolora-

(*) Produit de la réaction de $(H_3C)_2 - CH - CO_2OC_2H_5$ sur $H_3C.Mg.Br$ dans l'éther.

(**) La série de méthylation du triméthyl-carbinol, dans un de ses groupements $-CH_3$, est intéressante à rappeler :

$(H_3C)_2 - C(OH) - CH_3$	éb. 82°	$> 20^\circ$
$- C(OH) - CH_2 - CH_3$	éb. 102°	
$- C(OH) - CH - (CH_3)_2$	éb. $117^\circ - 118^\circ$	$> 16^\circ$
$- C(OH) - C(CH_3)_3$	éb. 130°	$> 12^\circ$

tion instantanée. Le liquide s'échauffe notablement; à un moment donné, il se trouble. On ajoute du brome jusqu'à décoloration. A froid, le tout se prend en une masse blanche, solide. Il s'est séparé en même temps un peu d'eau, mais il ne se dégage pas de gaz bromhydrique.

J'ai rarement constaté une réaction aussi curieuse dans sa marche et son résultat final.

On devine quel est le produit formé. C'est le bibromure du *tétra-méthyl-éthylène* $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} - \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$, qui cristallise de sa solution éthérée en grandes lamelles pointues, d'une blancheur parfaite.

Envisagée dans son résultat final, la réaction consiste dans l'expulsion d'une molécule d'eau par le brome, avec formation d'un bibromure au lieu de l'hydrate tétra-méthyl-éthylénique primitif.

L'*alcool pinacolique* $(\text{H}_3\text{C})_3 - \text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ que j'ai mis en réaction était une partie de l'échantillon très pur que je tiens de l'amicale libéralité de M. Delacre.

Ici, les choses se passent tout autrement. La réaction du brome sur l'alcool pinacolique s'établit déjà à froid, avec vivacité et énergie. J'y distinguerai deux phases :

a) Dans la première, chaque goutte de brome arrivant dans l'alcool s'y décolore instantanément et provoque une sorte de petite explosion avec craquements; quoiqu'il s'échauffe notablement, le liquide devient épais, mais il ne se dégage pas d'acide bromhydrique; la masse reste claire, en se colorant faiblement.

b) Dans la seconde phase, l'addition du brome détermine une réaction violente, il se dégage abondamment du gaz bromhydrique et il reste finalement un produit solide, blanc, imprégné d'un liquide fort piquant.

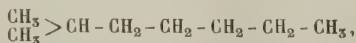
On sait avec quelle facilité le bromure pinacolique $(\text{CH}_3)_3 - \text{C} - \text{CHBr} - \text{CH}_3$ passe au bromure du diméthyl-isopropyl-carbinol $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CBr} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Je me sens autorisé par là à regarder le corps solide qui constitue le produit principal de la réaction, alors qu'elle est terminée, comme étant aussi du bibromure de tétraméthyl-éthylène; il en possède d'ailleurs non seulement l'aspect, mais les propriétés caractéristiques. Au reste, cette étude n'est pas terminée et je me propose d'y revenir, autant qu'il le faudra, dans une communication spéciale. Je n'ai voulu en ce moment que constater une différence : on voit quelle en est l'importance.

4° A l'étage C_7 , le *diméthyl-butyl-carbinol* $(\text{H}_3\text{C})_2 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, alcool tertiaire, et l'*isopropyl-propyl-carbinol* $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, alcool secondaire.

On remarquera que ces deux alcools possèdent le même squelette de carbone et dérivent d'un même hydrocarbure, l'*isoheptane* $\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} \right\} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ éb. 90°S .

J'ajoute qu'ils ont sensiblement le même point d'ébullition : ils bouillent l'un et l'autre, sous la pression ordinaire, à $141^\circ\text{--}142^\circ$ (*).

(*) C'est à la suite des recherches faites par deux de mes élèves, MM. Buelens et Muset, sur les quatre alcools secondaires que l'on peut rattacher à l'*iso-octane*



que j'ai été amené, pour des raisons que j'indiquerai plus tard, à faire appeler à l'existence ces deux alcools intéressants.

L'un, le *tertiaire*, résulte de l'action du *valérate* d'éthyle normal

A ce double titre, ils constituent un cas d'isomérisie beaucoup plus intéressant encore, à certain point de vue, que celui que constituent les alcools en C_6 , précédemment examinés, l'alcool pinacolique et le diméthylisopropyl-carbinol.

Ces alcools en C_7 se comportent vis-à-vis de l'acide chlorhydrique et vis-à-vis du chlorure d'acétyle, comme j'ai indiqué que se comportent les alcools *secondaires* et les alcools *tertiaires*. C'est une confirmation d'un piquant intérêt des règles établies sous ce rapport.

Le brome établit entre ces deux corps une différence non moins radicale.

L'alcool *tertiaire* dissout le brome, mais n'en est pas attaqué à froid; la réaction ne s'établit que sous l'action de la chaleur, comme on l'a remarqué pour ses homologues moins carbonés.

L'alcool *secondaire*, au contraire, subit, dès la température ordinaire, sans caléfaction aucune, et d'une manière violente, la réaction du brome, en le décolorant instantanément.

$H_3C - (CH_2)_3 - CO(OC_2H_5)$ sur $CH_3 \cdot Mg \cdot Br$; l'autre, le *secondaire*, résulte de la réaction de l'aldéhyde *isobutyrique* $(H_3C)_2 - CH - CH = O$ sur $CH_3 - CH_2 - CH_2 \cdot Mg \cdot Br$.

Ces deux corps seront étudiés, comme ils le méritent, dans un travail spécial.

Je ne doute pas que l'alcool *secondaire* ne se transforme en alcool *tertiaire*, en passant par ses éthers haloïdes. A l'étage C_8 , cette transformation a été réalisée pour les termes correspondants.

Depuis la présentation de cette note, cette transformation a été constatée aussi à l'étage C_7 . (Fin juillet 1906.)

On ne constate dans aucun cas, à l'origine, de dégagement d'acide bromhydrique.

5° Voici quelques faits qui constatent l'inégale sensibilité des alcools tertiaires à subir l'action du brome :

a) *La température de réaction vive.*

Du triméthyl-carbinol $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_3$, fortement coloré par du brome qu'il tient en dissolution, a été chauffé au bain d'eau ; la décoloration commence vers 80° ; à 90°, elle est complète.

Dans les mêmes conditions, la décoloration du diméthyl-éthyl-carbinol $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ est déjà complète à 80°.

Enfin, comme je l'ai déjà dit plus haut, celle du diméthyl-isopropyl-carbinol $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) - \text{CH} - (\text{CH}_3)_2$, se produit à une température encore moins élevée, vers 75°.

b) *Le temps.* En l'absence de la stimulation de la chaleur, la réaction du brome ne s'établit qu'avec lenteur. Ainsi en est-il pour le di-méthyl-isopropyl-carbinol. Il a fallu au moins quinze à dix-huit heures pour amener la décoloration de cet alcool, à une température d'environ 18° à 20°, et l'apparition des cristaux blancs du bibromure de tétraméthyl-éthylène.

Avec le diméthyl-éthyl-carbinol, la décoloration progressive s'établit avec une lenteur extrême ; après quelques jours, elle n'est pas encore complète.

Elle est plus lente encore avec le tri-méthyl-carbinol, à tel degré que l'on pourrait presque dire qu'elle ne se produit pas.

Quoi qu'il en soit, on voit que le brome réagit d'autant

plus facilement sur les alcools tertiaires que le groupement hydrocarboné, immédiatement voisin du composant alcool $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}(\text{OH}) \\ | \end{array}$, est moins riche en hydrogène, au maximum sur $\begin{array}{c} | \\ -\text{CH} \\ | \end{array}$, moins aisément sur $> \text{CH}_2$, et moins aisément encore sur $-\text{CH}_3$.

Dès maintenant, à la suite des faits que je viens de rapporter, je crois être en droit de conclure que le brome, par la facilité de son emploi, les quantités minimales de matières qu'il requiert, la netteté extérieure des réactions qu'il détermine, constitue un réactif avantageux pour caractériser les *alcools tertiaires* et notamment pour les distinguer de leurs isomères, les *alcools secondaires*. Il peut prendre place à côté de l'acide oxalique préconisé autrefois par Cahours (*), de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'acétyle proposés récemment par moi-même.

Pour rester dans les limites strictes de la vérité, je ne puis négliger d'ajouter que j'ai seulement en vue ici les alcools aliphatiques *simples*, c'est-à-dire n'exerçant, à part celle d'hydrocarbure, aucune autre fonction que celle d'alcool. J'ai constaté, en effet, que le voisinage immédiat de certains composants fonctionnels modifie profondément la fonction « alcool » dans ses rapports avec le brome.

Il y a sous ce rapport des observations intéressantes à faire sur les nombreux dérivés que l'on peut grouper autour de l'alcool *isopropylique* $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$, l'alcool secondaire « *par excellence* », de l'hydrogène de ses fragments $\text{H}_3\text{C} -$ y étant remplacé, en plus ou

(*) CAHOURS et DEMARCAY, *Comptes rendus*, etc., t. LXXXIII, p. 688, année 1876.

moins grande quantité, par des radicaux fonctionnels X, simples ou composés. Alors que l'alcool isopropylique lui-même est si violemment attaqué par le brome, même à froid et à la lumière diffuse, la *monochlorhydrine propylénique* $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{Cl}$, la *dichlorhydrine glycérique* $\text{ClCH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{Cl}$, et à plus forte raison l'*isopropanol trichloré* $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CCl}_3$ se montrent réfractaires à l'action de cet élément, dans les conditions ordinaires.

Il en est de même du *nitrile éthylidéno-lactique* $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CN}$, où cependant le caractère alcool est si nettement accusé vis-à-vis du chlorure d'acétyle.

L'intensité de cette action modificatrice est évidemment en rapport avec le nombre des radicaux substituants, présents dans la molécule. C'est ce que l'on constate dans les dérivés hydroxylés. Le *glycol propylénique* $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2(\text{OH})$ subit encore et assez vivement l'action du brome dans les mêmes conditions que l'alcool isopropylique lui-même, alors que cette aptitude a, sinon disparu, du moins est singulièrement atténuée dans le dérivé tri-hydroxylé correspondant, et ne s'exerce qu'avec une lenteur extrême dans les conditions ordinaires de température. Introduit dans de la glycérine sirupeuse, le brome tombe au fond sans s'y dissoudre; ce n'est qu'à la longue qu'il disparaît en même temps que le liquide s'épaissit encore davantage et se colore.

Sur l'acide lactique $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CO}(\text{OH})$, qui équivaut à un dérivé tri-hydroxylé, l'action immédiate du brome paraît être nulle, quoiqu'il s'y dissolve en le colorant intensément. Je n'ai pas à rappeler ici ce qu'il en arrive dans certaines circonstances, et notamment en

présence de l'éther ordinaire (Wichelhaus et Grimaux).

Il paraît en être autrement pour l'hydrogène des groupements hydrocarbonés, dans certains alcools tertiaires à fonctions multiples. J'ai constaté, en effet, que le *triméthyl-carbinol cyané* $\text{CN} - \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, c'est-à-dire le

nitrile oxy-isobutyrique, subit beaucoup plus facilement l'action du brome que l'alcool simple lui-même qui lui correspond.

Le brome se dissout dans le nitrile oxy-isobutyrique, avec un échauffement sensible. Après quelque temps, la décoloration se produit et, sans dégagement de gaz bromhydrique, il se dépose dans le liquide un corps solide incolore. La réaction est plus rapide encore avec le

nitrile méthyl-éthyl-acétonique $\text{CN} - \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ qui

renferme le groupement $-\text{CH}_2-$, et surtout avec le nitrile *méthyl-isopropylique* $\text{NC} - \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{CH} < \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ qui renferme

le groupement $-\text{CH} <$. Ces produits solides disparaissent au contact de l'eau ; peut-être représentent-ils la combinaison de l'acide bromhydrique avec le nitrile dans son composant $-\text{CN}$.

Mais le moment n'est pas venu de m'occuper de ces réactions en elles-mêmes et des produits qui en sont le résultat. C'est un objet qui mérite un examen particulier. Comme je l'ai déjà dit, je n'ai voulu dans cette note que constater des différences au point de vue de la caractéristique pratique de deux groupes d'alcools mono-atomiques aliphatiques.

Théorie des phénomènes électriques de l'atmosphère, basée sur les propriétés de l'état particulaire ; par P. De Heen, Membre de l'Académie.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

Si l'on conçoit une particule matérielle dont par la pensée on réduit le volume et la masse autant qu'on le veut, cette particule ne fournira jamais la représentation de l'atome ou de la molécule.

Ainsi que nous l'avons montré précédemment (1), les faits reçoivent une interprétation commode, si l'on conçoit l'élément matériel, l'*ion*, comme étant formé d'une spirale, animée d'un mouvement de rotation autour de son axe, agissant sur l'éther, aspirante et propulsive, l'aspiration correspondant à la polarité négative, la propulsive à la polarité positive.

L'enroulement d'une fibre, formée par une succession d'éléments aspirants et propulsifs, pour ainsi dire emboîtés les uns dans les autres, se neutralisant mutuellement, fournira l'image de l'enroulement d'un courant électrique, de la spirale ou de la *bobine atome*.

La tension superficielle sera donc le résultat de l'attraction de deux spirales consécutives parcourues par des courants parallèles.

(1) P. DE HEEN, *La matière : sa naissance, sa vie, sa fin*, p. 63. Bruxelles, Hayez, 1905.

Mais si la goutte liquide ou la particule solide entourée de son réseau de spirales atomes devient suffisamment petite, on conçoit aisément que l'équilibre ionique, correspondant à la neutralisation mutuelle des ions, se rompe, qu'il se produise des *déboitements* ioniques. A ce moment, la fibre atome est *déneutralisée* et l'apparence électrique se produit.

Toute particule, solide ou liquide, en suspension dans un liquide ou dans un gaz se trouve donc, par le fait même de sa petitesse, nécessairement électrisée. — Les actions répulsives réciproques de ces particules électrisées déterminent le mouvement spécial que l'on désigne sous le nom de mouvement brownien, elles maintiennent les particules en suspension sous la forme de trouble dans les liquides et de brouillard dans les gaz. Les manifestations électriques apparaissent d'une manière d'autant plus sensible que les particules sont plus petites, et, à partir d'une certaine limite de petitesse, il pourra même se faire qu'elles n'altèrent pas la transparence du milieu en apparence.

Pour déterminer la chute et la réunion de ces particules, il suffit de les désélectriser, soit en faisant passer un courant dans les liquides, soit en y introduisant des pointes, misés en communication avec une machine électrostatique. Ce dernier procédé détermine une condensation instantanée dans les gaz, et il en est de même de l'étincelle électrique.

Remarquons que le milieu est alors rendu conducteur par la mise en liberté d'ions, *presque* toutes les particules sont donc momentanément désélectrisées et se trouvent immédiatement attirées par les particules qui auront

accidentellement échappé à cette action. Si nous concevons, par exemple, que dans un milieu les $\frac{9}{10}$ des particules aient à un moment donné perdu leur charge, il ne tardera pas à se former des particules dix fois plus grosses, la goutte chargée constituant le noyau de la grande goutte ainsi formée.

Tout le monde sait que le coup de foudre agit de cette manière et détermine la chute de grosses gouttes de pluie. Une pointe électrisée détermine la précipitation du brouillard et des particules en suspension dans un liquide.

Nous admettons donc que l'électricité atmosphérique est simplement due à l'existence de particules très petites en suspension dans l'atmosphère (généralement des particules d'eau ou de glace) qui, au voisinage du sol, perdent une grande partie de leur charge par conductibilité, bien que l'on doive considérer la charge restante comme suffisante pour maintenir, par exemple, encore le brouillard en suspension.

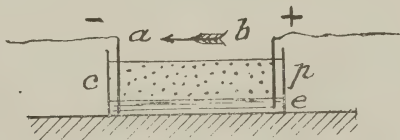
Il est un fait qui semble du reste avoir frappé trop peu les physiciens, c'est l'énorme quantité d'électricité produite par le passage d'un gaz ou d'une vapeur dans un tube. Or, on sait que ce n'est pas le frottement du gaz ou de la vapeur qui détermine ces effets, mais celui des particules solides ou liquides qui se trouvent accidentellement en suspension. La poussière répandue dans l'air et dont le poids est insignifiant produit déjà des actions considérables.

Il doit nécessairement en être ainsi, car si l'électricité produite par le frottement est le résultat du déboîtement des ions qui constituent l'atome, on conçoit que cette action de frottement déterminera des effets d'autant plus

considérables si l'atome se trouve déjà initialement dans un état d'instabilité plus avancé par suite de la petitesse de la particule. Et l'on conçoit sans peine que si des mouvements se développent dans l'atmosphère, les frictions engendrées par les couches d'air se déplaçant les unes par rapport aux autres et renfermant des particules d'eau puissent développer des différences de potentiel extrêmement élevées qui engendrent l'éclair. Par cela, certaines particules prendront des charges négatives, d'autres des charges positives, et la pluie au potentiel élevé des hautes régions déterminera en tombant des variations considérables au potentiel, au voisinage de la surface, mais dont le signe sera variable.

Mais revenons-en maintenant à l'état normal de l'atmosphère, calme et renfermant simplement des particules d'eau déjà électrisées par le fait même de leur petitesse, et remarquons que cette électricité est positive.

Il nous reste à démontrer qu'une particule d'eau prend naturellement une charge ou une orientation ionique positive.



Afin de le montrer, nous avons introduit dans un cristalliseur *c* d'abord une petite quantité d'eau *e*, au-dessus de laquelle surnage du pétrole *p*, dans lequel on a pulvérisé, par agitation préalable dans un flacon, une petite quantité d'eau. Deux lames métalliques plongent dans le liquide et sont en contact avec l'eau (l'eau étant légèrement conduc-

trice de l'électricité, on évite de cette manière une différence de potentiel trop forte, qui provoque des remous). Si l'on met celle-ci en communication avec les pôles d'une machine de Wimshurst, on constate que les particules d'eau portent des charges positives et se dirigent vers la cathode. L'observation du phénomène se fait facilement à la loupe.

APPLICATION AUX PHÉNOMÈNES ATMOSPHÉRIQUES.

L'ensemble des phénomènes électriques de l'atmosphère, considérés du moins dans leurs grandes lignes, se dégage aisément de ce que nous venons de dire. Ils sont tous une conséquence de l'action que la radiation solaire exerce sur notre globe, dont le principal effet, considéré indépendamment de l'action directe que les petites longueurs d'onde peuvent exercer sur les particules électrisées, peut se résumer dans l'évaporation de l'eau de la surface, laquelle, en passant à l'état de vapeur saturée ou non saturée, ne manifestera aucun caractère électrique. Mais lorsque les vapeurs auront atteint, par suite de l'échauffement des couches voisines du sol, les régions élevées, plus froides, la condensation ne tardera pas à se manifester soit sous la forme de nuages, soit sous la forme de particules trop fines pour intercepter complètement les rayons lumineux. Ce phénomène de condensation particulière s'accroissant à mesure que l'on considère des régions de plus en plus élevées, il en sera nécessairement de même du potentiel électrique positif qui tendra *généralement* à s'accroître avec la hauteur jusqu'à une limite qui n'est pas définie à notre connaissance.

Si nous considérons donc notre globe soumis à cette action, nous pourrions le concevoir comme étant entouré d'une enveloppe formée de particules d'eau généralement électrisées positivement; nous la désignerons sous le nom d'*électro-sphère*.

Cette *électro-sphère* pourrait être considérée comme une enveloppe homogène si à chaque instant chaque point du globe également recouvert d'eau recevait la même quantité de radiations calorifiques. En réalité, il n'en est pas ainsi : cette radiation est plus intense par unité de surface à l'équateur qu'aux pôles, plus intense en été qu'en hiver, et nulle pendant la nuit.

Les perturbations qui sont la conséquence de cet état de choses peuvent se prévoir d'une manière pour ainsi dire évidente.

L'accroissement des charges positives de l'atmosphère est la conséquence de l'arrivée dans les régions froides de vapeurs à température plus élevée, qui, par cela, se condensent en produisant l'état particulaire.

Or, les courants chargés de vapeur qui nous viennent de l'équateur subissent cette transformation, cette condensation particulaire, et cela d'une manière d'autant plus accentuée que la température de l'hémisphère considéré est à une température plus basse. *Donc le potentiel positif de l'atmosphère sera plus élevé en hiver qu'en été.*

Le résultat sera absolument semblable si l'on compare l'état électrique du jour et de la nuit. Pendant la nuit, l'évaporation de l'eau est plus faible que pendant le jour; par conséquent, l'arrivée des vapeurs produites sur place et parvenant dans les hautes régions sera plus marquée pendant le jour que pendant la nuit; donc, puisque la formation particulaire est diminuée pendant cette dernière

période, il en sera de même du potentiel électrique. Donc *le potentiel de l'atmosphère sera plus élevé pendant le jour que pendant la nuit* (1). Cette variation sera nécessairement plus accentuée en été qu'en hiver.

On voit combien se dissipe aisément l'apparence contradictoire de ces deux propositions, laquelle se présente pour ceux qui invoquent comme facteur *principal* l'action de la radiation solaire sur l'atmosphère même, ainsi que des origines radioactives.

MANIFESTATIONS ÉLECTRIQUES CONSIDÉRÉES DANS LEUR ENSEMBLE A LA SURFACE DU GLOBE.

Régions équatoriales. — Par suite de la grande intensité de la radiation calorique, ces régions seront évidemment le siège d'une évaporation et par conséquent de formation particulièrement grande de particules d'eau dans les hautes régions et, par conséquent, d'électricité atmosphérique.

On peut donc dire que ces régions constituent le siège principal de la formation de l'électricité atmosphérique. Les orages y sont d'une fréquence relativement grande.

(1) M. Chauveau a observé qu'à partir de 300 mètres d'altitude l'oscillation devient simple ainsi que nous l'indiquons. Mais toutes les observations faites au voisinage du sol montrent une oscillation double, c'est-à-dire un minimum pendant le jour et un minimum plus accentué pendant la nuit. Ces variations sont évidemment dues à une action secondaire, probablement à une variation de conductibilité de l'air, au sujet de laquelle nous possédons trop peu de données.

Régions polaires. — Les régions polaires constituent pour ainsi dire les déflagrateurs de la machine électrique planétaire, qui, à ce point de vue, peut se comparer à une machine électrique proprement dite.

Les particules chargées des régions polaires auront presque toutes pour origine les régions équatoriales et tempérées, bien qu'on puisse se demander si la transformation des particules d'eau très petites, et par conséquent très difficilement congelables en particules de glace, ne détermine pas un accroissement de déneutralisation atomique ou de potentiel. Mais, quoi qu'il en soit, la tendance, à peu près unique dans ces régions, sera celle de la neutralisation des charges positives de l'air avec la charge de nom contraire du sol, reconstitution qui affectera la forme d'effluves électriques ou d'aurores polaires.

Les *régions tempérées* comporteront naturellement un régime intermédiaire.

Nous voyons d'après ceci que les anciennes théories qui attribuent un rôle prédominant à l'évaporation étaient fort rapprochées de la vérité, mais elles ne pouvaient rendre compte de l'anomalie apparente qui existe entre le maximum diurne et le maximum hivernal.

Nous voyons, du reste, que notre conception de l'électro-sphère ne s'applique pas seulement aux planètes, mais indistinctement à tout astre dont la surface est occupée par des vapeurs condensables. Telles sont les étoiles et notre soleil. La photosphère solaire n'est autre chose que son électro-sphère, dans laquelle se développe non seulement l'état électrique initial, résultant de la petitesse des particules condensées, mais où les frictions des couches renfermant ces éléments dans un état

ionique déjà instable développent les différences de potentiel formidables qui engendrent l'*orage solaire permanent* qui nous éclaire, dont les décharges produisent le spectre électrique, c'est-à-dire l'apparition de certaines raies que l'accroissement de température seul ne parvient pas à réaliser, ainsi que Stas le disait dans un discours qu'il prononça à une de nos séances publiques (1).

Action de la radiation solaire. — Il résulte de ces considérations que l'action principale du soleil est due aux radiations calorifiques, qui déterminent d'abord l'évaporation et, par conséquent, la condensation sous la forme particulière dans les régions élevées de l'atmosphère ou dans des régions plus voisines des pôles. Mais s'il en est ainsi pour ce qui concerne le phénomène pris dans ses grandes lignes, il n'en est pas moins certain que la longueur d'onde des rayons constitue un facteur dont l'importance n'est pas négligeable. La radiation éprouve incontestablement des modifications lorsque l'on passe de la période du maximum d'activité solaire à la période de calme, et l'on peut considérer comme probable que pendant la période des taches, la radiation ultra-violette est plus intense.

Or, remarquons que s'il en est ainsi, ce sera pendant la période des maxima que l'ionisation des particules sera la plus grande, que les parties ensoleillées du globe seront les plus conductrices et par conséquent ce sera aussi à cette époque que la neutralisation électrique avec le sol, sous forme d'effluves lentes, tendra à se faire

(1) *Mémoires in-4° de l'Acad. roy. de Belgique*, p. 709, 1890.

le plus aisément dans les régions équatoriales et principalement dans les régions tempérées, où l'évaporation est moins intense et par conséquent la formation de l'état particulière.

Si cette hypothèse est exacte, le maximum des aurores électriques dans les régions tempérées coïncidera avec le maximum des taches solaires.

Si, au contraire, le spectre ultra-violet est plus réduit pendant la période de calme solaire, l'atmosphère terrestre sera moins conductrice et la tension électrique pourra se conserver jusqu'aux régions circompolaires où se produira alors le maximum d'aurores, ce qui est conforme à l'observation.

Nous avons, du reste, proposé antérieurement une explication analogue (1).

OBSERVATIONS A FAIRE, SUGGÉRÉES PAR CETTE THÉORIE.

Si la cause principale de l'électricité atmosphérique se trouve dans l'état de condensation de la vapeur de l'atmosphère, on devra surtout s'attacher à l'observation des variations de l'état électrique avec l'apparence du ciel. Quelle est, par exemple, l'influence de la production de nuages de diverses formes, de nébulosités ou de brouillards? Dans un intéressant article où M. Nordmann (2) résume les idées actuelles, il signale déjà ce fait remarquable d'une variation d'état électrique pen-

(1) *Ciel et Terre*, 16 août 1896.

(2) *Revue générale des sciences*, 30 mai 1906.

dant la formation d'un nuage qui par la suite fut accompagné de pluie.

Les frictions des couches atmosphériques renfermant des particules d'eau, indépendamment du phénomène orageux, doivent également amener des variations de charges dont le signe pourra varier. M. Nordmann a observé que la pluie développe des potentiels relativement élevés, tantôt positifs, tantôt négatifs.

Il importe également de remarquer que l'air peut affecter une limpidité apparente, tout en renfermant des particules plus petites que les longueurs d'onde qui passent. Donc deux ciels en apparence identiques pourront être électriquement très différents. Cependant, s'ils renferment l'état particulière, celui-ci arrêtera dans une proportion plus grande les portions les plus réfrangibles. Remarquons même que la lumière très réfrangible pourra passer au travers de nuages formés de grosses gouttes d'eau.

Il serait donc intéressant de comparer l'étendue des photographies de spectres dans le violet et l'état électrique au même moment. Il paraît vraisemblable que le maximum d'électricité correspondra au minimum de lumière ultra-violette.

Si nous considérons maintenant la lumière solaire comme agent ionisant, rendant donc l'atmosphère plus conductrice en agissant directement sur elle, il sera intéressant de comparer la longueur moyenne des spectres pendant la période des taches et pendant la période de calme solaire, et surtout de comparer le potentiel atmosphérique moyen de ces deux périodes.

En résumé, on devrait installer à côté des appareils enregistreurs de l'électricité des appareils photogra-

phiques, enregistrant la longueur des spectres d'une part et d'autre part l'état de nébulosité du ciel.

Pour ce qui concerne les variations qu'éprouve la radiation solaire quand on passe de la période du maximum d'activité à la période du minimum, il serait utile d'effectuer des mesures de vitesse de décharge de l'électroscope dans les hautes régions de l'air, notamment lors de l'apparition de grandes taches.

Quoi qu'il en soit, il semble résulter de l'observation faite à Philippeville pendant l'éclipse de soleil du 30 août 1905, que la lumière solaire rend l'atmosphère plus conductrice, car au moment de l'éclipse, on a observé un accroissement de tension, bien qu'à vrai dire ce résultat puisse également s'interpréter par la production d'une condensation particulière plus accentuée dans les hautes régions de l'air.

Il serait également indispensable d'entreprendre des observations régulières de la conductibilité de l'air, en mesurant la perte de charge d'électroscopes abrités, ainsi que le sont les thermomètres destinés à la mesure de la température de l'air. On pourra alors comparer les conductibilités moyennes de la saison chaude et de l'hiver, et à ce sujet, il me semble douteux que dans nos régions la conductibilité soit plus grande pendant l'été que pendant l'hiver.

Les variations diurnes de conductibilité seront également intéressantes à observer, d'autant plus que ce sont précisément ces variations qui déterminent vraisemblablement les minima du jour et de la nuit, qui se constatent au voisinage du sol.

Il est inutile de dire quel grand intérêt s'attacherait à un système d'observations régulières faites dans toutes

les régions du globe. Nous avons vu plus haut la raison du maximum hivernal, qui, nécessairement, s'effacera à peu près complètement dans les régions équatoriales, mais qui s'accroîtra tout aussi nécessairement quand on s'approche des régions polaires.

Des observations faites à Godthaab, situé dans l'extrême nord, sont déjà très intéressantes. Voici les résultats obtenus par M. Paulsen (1) :

Février.	135 divisions.	
Mars	52	—
Avril	50	—
Mai.	6.5	—
Juin	3.8	—
Juillet	»	
Août	1.1	—

Il serait difficile d'attribuer de pareilles variations à une variation de conductibilité.

On sait également que le nombre des orages croît considérablement quand on s'écarte des pôles pour se diriger vers l'équateur, région dans laquelle la formation de l'état particulière atteint son maximum d'intensité et où, par conséquent, tout mouvement atmosphérique déterminera par frottement d'énormes quantités d'énergie électrique. Ce seront aussi les temps chauds et humides qui détermineront le maximum des manifestations orageuses correspondant au maximum d'état particulière.

Pour ce qui concerne la variation diurne, elle est nécessairement moins accentuée pendant l'hiver que pendant l'été.

(1) M. S. LEMSTRÖM, *L'aurore boréale*. Paris, 1886, Gauthier-Villars.

Il serait enfin très intéressant d'étudier l'influence de l'apparition de particules de glace dans l'atmosphère, car il est probable que la charge de la particule de glace est différente de celle de la particule d'eau liquide. Il est même vraisemblable que l'écart considérable qui s'observe entre la période d'été et la période d'hiver des régions polaires est en partie dû à cette circonstance.

EXAMEN DES THÉORIES PROPOSÉES.

Lorsqu'une découverte sensationnelle, telle que celle de la radioactivité, ébranle le cerveau des penseurs d'une époque, on constate invariablement une tendance trop accentuée à vouloir expliquer les phénomènes encore obscurs par une application trop directe de la nouvelle acquisition.

C'était ce qui devait se passer dans l'étude de l'électricité atmosphérique.

L'ancienne théorie était évidemment insuffisante pour expliquer les formidables effets de la foudre, bien qu'elle se rapprochât beaucoup plus de la réalité que les idées récentes. Tait a défendu, avec raison, l'idée que c'était dans le phénomène de l'évaporation qu'il fallait rechercher l'origine de l'électricité atmosphérique, et Lemström (1) superpose à cette action celle de l'induction unipolaire due au magnétisme terrestre.

Voici comment ce physicien s'exprime : « 1° Il résulte » de l'induction unipolaire une force qui entraîne le

(1) M. S. LEMSTRÖM, *loc. cit.*

» fluide électrique ou l'éther de la terre vers l'atmo-
 » sphère, dans une direction à angle droit avec l'incli-
 » naison magnétique. Chaque corps, quelles que soient
 » ses dimensions, s'il se détache de la terre par une
 » cause quelconque dans cette direction, doit donc être
 » électrisé positivement; 2° puisque l'induction unipo-
 » laire entraîne directement l'éther ou le fluide positif
 » vers les hautes régions de l'atmosphère, elle contribue
 » à la production de l'électricité atmosphérique (p. 117). »

« La vaporisation devient donc, par l'intermédiaire de
 » l'induction unipolaire, une source de l'électricité
 » atmosphérique (p. 161). »

Remarquons que si c'était là la source principale d'électricité atmosphérique, le maximum d'électricité atmosphérique devrait correspondre avec le maximum d'évaporation, c'est-à-dire avec l'été. Mais rappelons à ce sujet encore combien il est indispensable que des mesures soient entreprises afin de donner la conductibilité moyenne de l'atmosphère pendant les diverses périodes de l'année.

Le magnétisme exerce une action certaine sur les phénomènes électriques, les ions libres se comportant sous l'action de ce champ comme le font les rayons cathodiques aux pôles.

En réalité, notre théorie ne fait que préciser davantage l'idée de Tait, dont le développement a été arrêté par l'absence des connaissances des propriétés de la matière à l'état particulaire, lesquelles montrent que ce n'est pas, à proprement parler, l'évaporation qui est la cause de l'existence de l'électricité atmosphérique, mais bien la *condensation particulaire*. Graham avait déjà eu conscience que cet état constitue l'état dynamique de la

matière (1). Nous voyons apparaître également d'une manière plus évidente la cause des maxima et des minima, mais surtout la cause d'un phénomène très intéressant observé par M. Nordmann, c'est-à-dire l'accroissement de potentiel dû à la formation d'un nuage avant qu'il produise la pluie. L'action due à la condensation est ici nettement indiquée et il ne peut être question d'évaporation.

Quant aux théories actuelles, basées sur la radioactivité et proposées par Elster et Geitel ainsi que par Zélény, on peut dire qu'elles sont d'une insuffisance flagrante et on peut se demander par suite de quelle suggestion spéciale elles ont pu attirer l'attention des physiciens. Car si une théorie doit avoir non seulement pour objet d'expliquer un fait fondamental, mais encore de le suivre pour ainsi dire dans toutes les particularités qu'il présente, on peut dire qu'en se plaçant à ce point de vue, l'intérêt de ces théories est nul.

Les personnes qui s'intéressent à ces questions liront avec fruit l'excellent résumé qu'en a fait M. C. Nordmann (2), lequel, sans s'exprimer aussi franchement que nous, montre que les substances radioactives du sol sont dans tous les cas loin d'être la seule cause de l'électricité atmosphérique et que l'on ne voit pas apparaître la cause des périodicités, et la contradiction s'établit nettement entre la périodicité annuelle et la périodicité diurne.

(1) TH. GRAHAM, *Liebig's Annalen*, 1862, Bd CXXI, pp. 1-77.

(2) C. NORDMANN, *loc. cit.*

Sur un hydrate de soufre; par W. Spring,
membre de l'Académie.

On sait que par leur réaction au sein de l'eau, l'acide sulfhydrique et l'anhydride sulfureux engendrent des acides polythioniques, tandis que du soufre se trouve libéré en forte proportion.

H. Debus (1), qui s'est occupé le dernier de cette réaction, a décrit ce soufre (2) comme étant une nouvelle *modification allotropique*, caractérisée surtout par sa faculté de former avec l'eau une solution partielle, *colloïdale*. Il l'a nommé *soufre δ*.

Ayant préparé, par la réaction qui vient d'être rappelée, une solution d'acides polythioniques en vue de montrer aux Membres du Congrès de chimie, siégeant alors à Liège, que le prétendu *acide pentathionique* se comporte dans un faisceau de lumière intense comme une solution colloïdale et non comme un corps homogène (3), je me suis trouvé en possession d'une grande quantité de ce soufre δ et j'ai profité de l'occasion pour l'examiner de plus près.

Ce corps n'est pas ce que H. Debus a pensé, savoir une nouvelle modification du soufre, mais essentiellement une *combinaison du soufre avec l'eau*, répondant à la formule S_8H_2O ; c'est ce qu'établissent les expériences dont voici un résumé.

(1) *Chem. Soc. J.*, LIII; 1888.

(2) *Chem. News*, LVII; 87.

(3) *La lumière comme détective de la constitution des corps*. Publication du Congrès de chimie et de pharmacie de Liège, 1905.

Le soufre formé par la réaction de $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ dans l'eau, ne pouvant être lavé sur filtre par suite de son état colloïdal, a été débarrassé complètement des acides qui l'accompagnaient, par la *dialyse*. On a fait durer celle-ci jusqu'à ce que le liquide sulfuré, enfermé dans une vessie dégraissée plongeant dans l'eau pure, n'accusât plus trace d'acide au tournesol. Le résultat a été atteint seulement après avoir renouvelé l'eau tous les jours pendant plus d'un mois.

Le contenu de la vessie, une boue jaune mêlée de grumeaux, a été exposé dans le vide sec, à la température ordinaire, jusqu'à constance de poids. On a obtenu de la sorte une masse à cassure conchoïde, translucide sur les bords et même transparente dans les lamelles qui étaient appliquées sur les parois du vase. La masse a été pulvérisée finement, puis la poudre, blutée au tamis de soie, a été exposée de nouveau dans le vide sec pendant quelques jours; elle n'a pas perdu de son poids. On l'a lavée, alors, à l'aide de sulfure de carbone, pour lui enlever tout le soufre soluble qu'elle pouvait contenir. Elle en a perdu 54.6% de son poids.

En vue de comparer le résidu insoluble dans le sulfure de carbone avec les autres variétés de soufre insoluble, j'ai essayé de déterminer la quantité de chaleur que ce soufre pouvait absorber, depuis la température ordinaire jusque quelques degrés au-dessus de son point de fusion, et de constater si celle-ci différait de la chaleur absorbée dans les mêmes conditions pour les autres variétés de soufre. A cette fin, un même poids des diverses variétés de soufre, contenu dans un vase en verre mince, devait être introduit dans une étuve, chauffée à une température absolument constante. Un thermomètre, dont la boule

occupait le milieu des masses de poudre de soufre, permettait de mesurer la durée de la chauffe de chaque variété. Des expériences préalables avaient montré que, pour une même variété de soufre, la durée de la chauffe depuis 20° jusque 127°, variait de 8 à 10 secondes seulement pour une durée totale d'environ 1,340 secondes, ce qui accuse une erreur de 6 à 7 pour mille, c'est-à-dire sans importance vis-à-vis des grandeurs à constater.

En passant alors à la chauffe du soufre qui nous intéresse, on put voir qu'à partir de 80° environ, il abandonnait une quantité de vapeur d'eau telle que la partie supérieure du vase en verre qui dépassait l'étuve se tapissait intérieurement de gouttelettes, bien qu'elle fût loin d'être froide.

Ce fait inattendu rendit vaine toute tentative de mesure thermique en démontrant que la poudre d'apparence absolument sèche renfermait de l'eau combinée.

Il y avait à déterminer la proportion de celle-ci et à s'assurer si elle se trouvait en rapport moléculaire simple avec le soufre.

Deux dosages d'eau ont été faits en dégageant l'eau par la fusion du soufre :

	I.	II.
Poids avant la fusion . . .	1.1526	1.1014
Poids après la fusion . . .	1.0783	1.0312
Eau dégagée (différence). . .	0.0743	0.0702

ce qui donne pour 100 :

	I.	II.
Soufre.	93.56	93.63
Eau	6.44	6.37
	100.00	100.00

Cette composition est représentée par la formule $S_8.H_2O$, car celle-ci donne 6.47 % d'eau. A la vérité, le résultat de l'analyse est un peu faible, mais le fait n'est pas pour surprendre si l'on tient compte de la dessiccation à laquelle la substance a été soumise.

Il est intéressant de constater que le groupement S_8 de cet hydrate est aussi celui que l'on a trouvé pour la grandeur moléculaire du soufre solide par les méthodes de chimie physique modernes.

On a déterminé ensuite la *densité* de cette combinaison nouvelle.

La substance en poudre fine ne se prêtant pas à une mesure de l'espèce, je l'ai façonnée en cylindres par la compression. Il ne s'est pas échappé trace d'eau pendant cette opération, ce qui prouve d'abord que la substance ne renferme pas d'eau *interposée* et ensuite que la compression n'a pas modifié l'état de la matière.

La densité prise à 19° et rapportée à l'eau à 4° a été trouvée égale à :

1.9597

1.9385

1.9374

Moyenne : 1.9385

En possession de cette donnée, on peut calculer le changement de volume qui accompagnerait la combinaison de l'eau avec le soufre dans l'hypothèse où l'hydrate de soufre contiendrait le S amorphe insoluble dans le sulfure de carbone, tel qu'on l'extrait de la fleur de soufre ou du soufre plastique. On sait que la densité moyenne de ce soufre est 1.95; alors l'hydrate renfermant 95.6 de S et 6.4 de H₂O, le volume résultant d'une simple juxtaposition des constituants serait donné par :

$$\frac{95.6}{1.95} + \frac{6.4}{1} = 54.4$$

et la densité par :

$$\frac{100}{54.4} = 1.8582.$$

On devrait conclure de là que la formation de l'hydrate de soufre est accompagnée d'une contraction énorme, dépassant 5 % du volume total, comme on peut le calculer. La chose n'est pas impossible, mais elle sort des proportions ordinaires et elle porte à admettre plutôt que le soufre de l'hydrate n'est pas dans un état correspondant au soufre amorphe connu.

Si, d'autre part, on prend pour base du calcul la densité 2.07 du *soufre octaédrique*, on arrive au volume

$$\frac{95.6}{2.07} + \frac{6.4}{1} = 51.6$$

et à la densité

$$\frac{100}{51.6} = 1.9380,$$

nombre qui est presque égal à celui de la densité trouvée pour l'hydrate de soufre. Quoi qu'il en soit, on ne regardera pas non plus comme démontré que le soufre de

l'hydrate correspondrait au soufre octaédrique, sinon le départ de l'eau devrait rétablir la solubilité dans le soufre de carbone, ce qui n'est pas le cas, ainsi qu'on va le voir.

L'hydrate de soufre a été abandonné pendant près de sept mois (deux cent cinq jours) dans un exsiccateur à acide sulfurique, en vue de vérifier si l'eau combinée possédait une tension de vapeur.

On a constaté effectivement une perte de poids après ce temps; elle a été de 2.41 % pour le soufre resté en poudre non comprimé, et de 1.55 % seulement pour le soufre comprimé. Cette différence se comprend facilement, le soufre en poudre présentant plus de surface à l'évaporation que le soufre comprimé. On doit donc regarder l'eau combinée avec le soufre comme ayant une tension de vapeur réelle, mais plus faible que celle de la plupart des combinaisons hydratées.

Le départ de l'eau a causé, naturellement, une augmentation de la densité; celle-ci est devenue 1.9507 pour la substance comprimée; mais il y a lieu de signaler encore un fait inattendu : cette densité ne s'est pas maintenue constante quand le corps se trouvait au contact de l'eau, *car le poids du soufre n'est pas resté le même pendant la pesée dans l'eau*. Il a diminué continuellement pendant sept jours, pour perdre finalement 0^{gr}0214 sur un poids primitif de 2^{gr}5006. Cette *dilatation* du soufre au sein de l'eau ne peut s'expliquer que par une restauration de l'hydrate de soufre que la dessiccation avait partiellement détruit; elle tend donc à montrer qu'il existe une variété de soufre ayant pour l'eau une affinité suffisante pour s'y combiner directement, aussi longtemps que la masse active de l'eau est assez grande, mais qui abandonne l'eau dans un milieu sec.

Le soufre partiellement déshydraté sous l'exsiccateur a été traité de nouveau par le sulfure de carbone, afin de vérifier si le départ de l'eau laissait du soufre soluble. Le soufre non comprimé a abandonné 3.1 % de soufre soluble et le soufre comprimé 5.8 %. La grande différence de ces quantités doit être le fait de la compression qui, ainsi que je l'ai montré il y a déjà longtemps, favorise le passage de la matière solide vers l'état de plus grande densité.

Voyons à présent si l'on peut regarder le départ de l'eau comme la cause essentielle, sinon unique, de la production du soufre soluble.

L'hydrate de soufre renfermant 93.6 de S et 6.4 de H_2O , il devrait se former $\frac{93.6}{6.4} = 14.6$ de soufre soluble par unité de poids d'eau dégagée, si la raison de l'insolubilité du produit se trouvait dans l'existence de l'hydrate. Or le soufre non comprimé qui a perdu le plus d'eau, 2.41 %, n'a abandonné que 3.1 au sulfure de carbone au lieu de $2.41 \times 14.6 = 35.186$. Ce résultat exclut définitivement la pensée de voir dans l'hydrate de soufre une combinaison de soufre soluble et d'eau, ainsi que la grandeur de la densité, signalée plus haut, pouvait engager à l'admettre. Cet hydrate dérive d'une variété de soufre amorphe, instable, différente des variétés connues, qui se transforme, lentement dans les conditions ordinaires et plus rapidement sous pression, en soufre soluble.

En résumé, les observations précédentes montrent que le produit décrit par H. Debus comme une variété nouvelle de soufre n'est pas un état allotropique, mais un hydrate de soufre $S_8.H_2O$. La facilité avec laquelle ce corps s'associe avec l'eau, fait qui a frappé tous les chi-

mistes, pour donner des *solutions ne se clarifiant pas par le repos*, doit être attribuée plutôt à la composition de la matière qu'à un état particulier du soufre.

Il est bien entendu que l'hydrate $S_8.H_2O$ n'a rien de commun avec les prétendus hydrates du soufre qu'on a signalés il y a déjà longtemps et dont Bischof ainsi que Berzelius ont contesté la réalité.

Liège. Institut de chimie générale.

Juin 1906.

Étude de la rotation imprimée au plan de polarisation du faisceau lumineux venant du polariseur, par les lentilles du microscope à lumière convergente; par G. Cesàro, professeur à l'Université de Liège.

RÉSUMÉ.

Rotation du plan de polarisation produite dans le passage d'un rayon lumineux d'un milieu isotrope à un autre milieu isotrope. — On admet en général, et les méthodes de recherche relatives aux lignes incolores et isochromatiques se basent sur cette assertion, que le faisceau cylindrique émis par le polariseur, faisceau dans lequel les vibrations s'exécutent parallèlement à une même droite, reste polarisé dans la même direction après avoir traversé la lentille demi-boule qui sert à le rendre convergent. Cette assertion n'est pas compréhensible, même que l'on se borne à considérer le faisceau dans le voisinage de l'axe de la lentille, car les plans méridiens d'incidence y sont rencontrés par la vibration du rayon incident sous des angles qui varient de 0° à 90° ; or, on peut dire *a priori* qu'il doit y avoir déviation lorsque la vibration

est oblique au plan d'incidence, et l'on comprend que cette déviation doit dépendre de l'obliquité de la vibration.

* * *

Qu'il doive y avoir, en général, déviation de la vibration dans le passage d'un rayon polarisé d'un milieu isotrope à un autre milieu isotrope, cela résulte de ce que la vibration du rayon réfracté doit se trouver dans un plan normal à ce rayon; si donc cette vibration coïncidait avec la vibration incidente, elle serait à la fois normale au rayon réfracté et au rayon incident, c'est-à-dire au plan d'incidence. Ce n'est donc que dans ce cas particulier que la vibration peut passer sans déviation; dans tout autre cas, *la vibration du rayon polarisé doit changer de direction lors de la réfraction*. Si la vibration change de direction, le plan de polarisation, qui lui est normal, doit le faire aussi; donc : *Les substances isotropes doivent faire tourner le plan de polarisation lorsque la vibration du faisceau incident n'est pas perpendiculaire au plan d'incidence*.

Devant une conclusion aussi évidente, j'ai cherché si Fresnel n'avait pas traité la question; effectivement, le grand physicien français a déduit de sa théorie une formule, vérifiée par l'expérience (*), donnant l'angle que le plan de polarisation du rayon réfracté fait avec le plan d'incidence.

* * *

En simplifiant la formule de Fresnel, je suis arrivé

(*) *OEuvres complètes d'Aug. Fresnel*, publiées par MM. H. De Sénarmont, Ém. Verdet et Léonor Fresnel. Paris, Imprimerie Impériale, 1846, t. I, p. 779.

à trouver qu'elle a une signification géométrique très simple, qui permet de construire avec la plus grande facilité les directions successives de la vibration d'un rayon polarisé qui traverse une suite de milieux isotropes : *la vibration du rayon réfracté est située dans le plan de vibration du rayon incident*; de sorte que pour obtenir la vibration du rayon réfracté, il suffit de construire deux plans : le plan mené par le point d'incidence normalement au rayon réfracté, et le plan passant par le rayon incident et sa vibration; l'intersection de ces plans donne la vibration cherchée. La même construction se poursuit de milieu en milieu.

*
* *

J'ai appliqué cette construction au passage de la lumière polarisée au travers d'une lentille demi-boule de verre, d'indice 1,515 (éclaireur du microscope à lumière convergente) : le faisceau pénétrant dans la lentille par sa surface convexe et sortant par la base, j'ai trouvé que la déviation est très faible, au moins si l'on ne recueille que des rayons émergeant sous un angle inférieur à 40° ; pour un rayon qui émerge sous l'angle de $40^\circ 3'$ (incidence initiale de 60°), la projection de la vibration émergente sur la base de la lentille fait un angle maximum de $3^\circ 49'$ avec la section du polariseur, et pour une émergence de $52^\circ 41'$ (incidence de 70°), le même angle devient de $7^\circ 44'$.

Je suis parvenu à des résultats analogues pour la déviation produite par l'ensemble de deux lentilles hémisphériques égales opposées par la base (éclaireur et collecteur du microscope à lumière convergente).

*
* * *

Ce qui précède donne l'explication d'un fait curieux facile à observer dans un microscope muni d'un analyseur mobile. Si l'on dispose le tout comme pour l'examen d'une lame cristalline en lumière convergente, c'est-à-dire que l'on approche l'éclaireur et l'objectif très près l'un de l'autre, en enlevant l'oculaire, on aperçoit, les nicols étant croisés, une croix noire sur un fond semi-obscur. Si alors on tourne très lentement l'analyseur, la croix disparaît et l'on voit naître, *dans les cadrans où l'angle des nicols est légèrement obtus*, des courbes hyperboliques noires très nettes sur le fond éclairé; les sommets s'éloignent du centre du champ à mesure que l'analyseur tourne et paraissent suivre sensiblement la bissectrice de l'angle fait par les sections des nicols. Les courbes s'évanouissent lorsque l'analyseur a tourné de quelques degrés (*). Le phénomène ressemble à celui que présente une lame biaxe normale à la bissectrice lorsqu'on fait tourner la platine en laissant les nicols immobiles.

Ce phénomène s'explique facilement : les rayons incidents qui rencontrent la lentille suivant sa section méridienne parallèle au spectateur, c'est-à-dire normale à la section du polariseur, vibrant perpendiculairement au plan d'incidence, donnent des rayons réfractés vibrant de même, c'est-à-dire vibrant normalement à la section de l'analyseur; ils sont donc absorbés; les rayons qui rencontrent la lentille suivant sa section méridienne qui

(*) La disparition de la croix pour la plus petite rotation donnée à l'analyseur constitue un bon moyen pour croiser les nicols à angle droit.

coïncide avec celle du polariseur, vibrent dans celle-ci, et comme la vibration du rayon réfracté se trouve dans le plan de vibration du rayon incident, les rayons réfractés continueront à vibrer dans la section du polariseur et seront aussi absorbés. D'où la croix noire. On comprend que la rotation de l'analyseur fera disparaître la croix en faisant naître des points noirs là où la vibration a subi la même rotation que celle que l'on a imprimée à l'analyseur; la forme hyperbolique résulte de ce que : 1° la déviation augmente sur un même méridien à mesure qu'on s'éloigne du centre; 2° sur un même parallèle la déviation augmente depuis les sections des nicols, où elle est nulle, jusqu'à un maximum qui a lieu pour un point situé sensiblement à 45° de ces sections. Supposons que l'on ait fait tourner l'analyseur de 2° ; le point du méridien à 45° où la vibration a subi une rotation de 2° deviendra obscur; mais, sur le parallèle qui contient ce point, ainsi que dans l'espace compris entre ce parallèle et le centre du champ, aucun point ne sera obscur, la déviation de la vibration y étant inférieure à 2° ; au contraire, sur un parallèle situé entre le premier considéré et le bord du champ, il existera, non sur le méridien à 45° où la déviation sera supérieure à 2° , mais latéralement, de part et d'autre, deux points où la déviation sera de 2° et qui seront obscurs; à mesure que l'on considère des parallèles de plus en plus éloignés du centre, pour obtenir ces points obscurs, il faudra s'écarter de plus en plus du méridien à 45° , d'où la courbe ayant pour sommet le point obscur obtenu sur ce méridien et s'écartant de plus en plus de celui-ci au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre. Le mouvement du sommet s'explique de même.

Les déviations étant très petites, on comprend qu'après une rotation de quelques degrés l'analyseur ne trouve plus de points à éteindre.

*
* *

Je relate aussi dans cette étude un projet d'expérience se prêtant facilement à la vérification de la formule de Fresnel. La déviation étant d'autant plus sensible que les indices des deux substances isotropes sont plus différents, on pourra choisir la blende ($n = 2,369$) et l'air. On formera un parallélipipède de blende de deux prismes rectangles de 15° , égaux, accolés par leur face hypoténuse, tout en laissant subsister de l'air entre ces faces; on fera tomber normalement à la face qui correspond au long côté de la section, un faisceau polarisé vibrant parallèlement à cette face. On constatera qu'après traversée du parallélipipède, le plan de polarisation aura dévié d'un angle très sensible, qui montera jusqu'à $4^\circ 40'$ lorsque le long côté de la section du prisme fera un angle de $42^\circ 40'$ avec la section de l'analyseur.

L'expérience s'effectuera très simplement avec un microscope ordinaire : nicols croisés et lumière parallèle. Deux de ces parallélipipèdes, superposés parallèlement, donneront une déviation de $9^\circ 16'$, et ainsi de suite.

THÉORÈME.

Lorsqu'un rayon polarisé passe d'un milieu isotrope à un autre milieu isotrope, la vibration du rayon réfracté se trouve dans le plan de vibration du rayon incident.

Si φ est l'angle que fait le plan de polarisation du rayon incident avec le plan d'incidence et α , β , respectivement,

est donc dans le plan du tableau; le plan d'incidence SS' passe par R et est donc normal au tableau, φ étant l'angle que ce plan fait avec le plan de polarisation π normal à la vibration. Le plan de séparation des deux milieux est un plan non figuré passant par la droite tt' normale au plan d'incidence. Décrivons du point R comme centre une sphère de rayon 1 et soit R' le point où la parallèle, menée par le centre au rayon réfracté, perce la sphère; l'arc RR' mesurera l'angle $\alpha - \beta$ que font entre eux le rayon incident et le rayon réfracté.

Construisons la vibration du rayon réfracté, vibration qui se trouve dans le plan tA' ayant R' pour pôle; l'angle que le plan d'incidence fait avec le plan de polarisation du rayon réfracté est égal à l'angle des normales à ces plans, c'est-à-dire à l'angle que tt' fait avec la vibration cherchée; celle-ci s'obtiendra donc en portant sur tA , à partir de t (*), un arc s donné par la formule (1); or, je dis que l'extrémité de cet arc se trouve en B , sur le cercle $v'Rv$. En effet, le triangle rectangle tBV donne

$$\cot \widehat{Bt} = \cot \varphi \cos(\alpha - \beta).$$

*
* *
*

On peut observer que le plan de polarisation du rayon réfracté, $R'N$, est normal au plan $v'Rv$; la rotation, qui s'effectue donc autour de la droite $R\pi$, n'est autre chose que l'angle x fait par les deux vibrations :

$$\operatorname{tg} x = \sin \varphi \operatorname{tg} (\alpha - \beta) (**).$$

(*) Voir les notes finales.

(**) Idem.

L'angle y que le plan de vibration du rayon réfracté, BR' , fait avec le plan primitif de polarisation π , est donné par

$$\cos y = \frac{\sin 2\varphi \sin^2 (\alpha - \beta)}{2 \sqrt{1 - \cos^2 \varphi \sin^2 (\alpha - \beta)}};$$

on voit que pour $\varphi = 0^\circ$ ou $\varphi = 90^\circ$, on a $y = 90^\circ$. Etc.

*
* *
*

Il suit du théorème précédent que : *Lorsqu'un faisceau de rayons parallèles, polarisés rectilignement, se réfracte une seule fois, quelle que soit la forme de la surface réfringente, dans le faisceau réfracté les vibrations, tout en n'étant pas parallèles entre elles, s'effectuent parallèlement à un même plan, qui est le plan de vibration des rayons incidents.*

On en conclut aussi que lorsque le faisceau émis par le polariseur tombe normalement sur une lentille hémisphérique, en y pénétrant par la base, à l'émergence les vibrations s'exécutent sur tous les rayons parallèlement à la section du polariseur; les projections de ces vibrations sur la base de la lentille seront donc normales à la section de l'analyseur, et le faisceau sera éteint.

Mais il n'en est pas de même lorsque le faisceau émis par le polariseur pénètre dans la lentille par sa surface convexe et en sort par sa base, car, dans ce cas, il subit deux réfractions dans lesquelles les vibrations sont obliques aux plans d'incidence. Ce cas sera traité plus loin.

Rotation du plan de polarisation par une pile de lames isotropes formées chacune de deux prismes rectangles égaux, accolés par leur face hypoténuse, avec interposition d'air.

Soit R (fig. 2 et 3) le rayon venant du polariseur et v_1

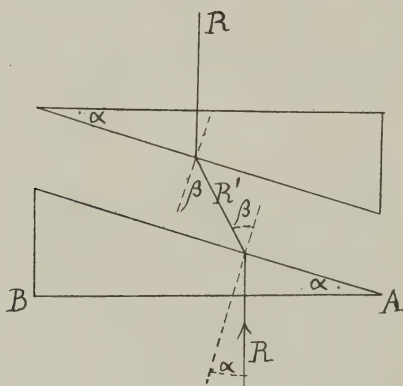


FIG. 2.

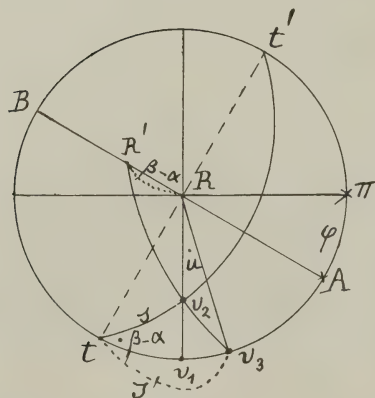


FIG. 3.

sa vibration; soit φ l'angle que la section AB du prisme fait avec la section de l'analyseur. A l'entrée il n'y a pas de déviation; à l'émergence du premier prisme, la vibration v_2 du rayon R' s'obtiendra comme ci-dessus, et l'on aura

$$\cot s = \cot \varphi \cos (\beta - \alpha);$$

en pénétrant dans le second prisme, le pôle du rayon R'' revient en R, et la vibration v_3 s'obtiendra par l'intersection du plan normal à R avec le plan de vibration R' v_2 , et l'angle que le plan de polarisation du rayon émergent fait avec le plan d'incidence sera donné, d'après (1), par

$$\cot s' = \cot s \cos (\beta - \alpha),$$

ou

$$\cot s' = \cot \varphi \cos^2 (\beta - \alpha) (*);$$

de sorte que la rotation du plan de polarisation, qui est l'angle des vibrations v_1 et v_3 , sera donnée par

$$u = s' - \varphi,$$

ou, en posant

$$\beta - \alpha = \gamma,$$

par

$$\operatorname{tg} u = \operatorname{tg} \varphi \cdot \frac{\sin^2 \gamma}{\operatorname{tg}^2 \varphi + \cos^2 \gamma}. \quad (2)$$

Pendant la rotation de la platine, γ reste constant,

(*) Cette formule est aussi donnée par la figure 3 : R' étant le pôle du cercle tv_2t' , l'angle tv_2v_3 est droit; etc.

φ varie; on voit que u s'annule pour $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$, et qu'il passe par un maximum pour

$$\operatorname{tg} \varphi_m = \cos \gamma,$$

la valeur maximum étant donnée par

$$\operatorname{tg} u_m = \frac{1}{2} \sin \gamma \operatorname{tg} \gamma \text{ (*)}.$$

Voici pour des prismes en verre d'indice 1,515 les valeurs de φ_m et u_m correspondant à des émergences variant entre 50° et 70° :

β	α	φ_m	u_m
30°	$19^\circ 16' 15''$	$44^\circ 29' 41''$	$1^\circ 0' 38''$
40°	$25^\circ 6' 19''$	$44^\circ 1' 16''$	$1^\circ 57' 28''$
50°	$30^\circ 22' 26''$	$43^\circ 17' 11''$	$3^\circ 25' 38''$
60°	$34^\circ 51' 51''$	$42^\circ 9' 17''$	$5^\circ 41' 27''$
70°	$38^\circ 20' 6''$	$40^\circ 24' 8''$	$9^\circ 11' 44''$

*
* * *

La vibration v_3 étant redevenue horizontale, un second couple, que l'on superpose au premier après avoir tourné sa section de u dans le sens de la déviation de la vibration, se trouvera par rapport au faisceau v_3 dans les

(*) Entre φ_m et u_m se passe la relation

$$u_m = 90^\circ - 2\varphi_m.$$

mêmes conditions que le premier couple se trouvait par rapport au faisceau v_1 , de sorte qu'il se produira une seconde rotation u de même sens que la première. Une pile de k couples superposés en hélice, de manière que la section de chacun d'eux soit tournée de u par rapport à celle du couple sous-jacent, donnera au plan de polarisation une rotation ku .

*
* *

Pour réaliser l'expérience il vaudra mieux employer un certain nombre de couples de petit angle qu'un couple de grand angle; en effet, le tableau précédent montre que pour obtenir une déviation sensible avec un seul prisme, il faudrait que son angle s'approchât trop de l'angle limite $41^{\circ}18'18''$.

La blende conviendra mieux que le verre, à cause de son grand indice : 2,569. Pour $\alpha = 15^{\circ}$, on obtient

$$\beta = 37^{\circ}49'1'',4, \quad \varphi_m = 42^{\circ}40'5'',7, \quad u_m = 4^{\circ}39'49'';$$

avec deux couples, dont le supérieur serait tourné de $4^{\circ}40'$ par rapport à l'inférieur (*), on aura donc une déviation de $9^{\circ}20'$.

*
* *

Si l'on superpose au premier parallélipipède placé dans sa position de maximum de déviation, un second couple en position parallèle, on comprend que la déviation sera moindre, car le second couple ne se trouve pas

(*) Section du couple inférieur à $42^{\circ}40'$ de l'analyseur; section du couple supérieur à 38° de l'analyseur. D'ailleurs on va voir que la déviation serait sensiblement la même, si les deux couples étaient superposés parallèlement.

dans la position de déviation maximum par rapport à la vibration émergeant du premier. Cependant, la différence est peu importante; ainsi, dans le cas de deux couples de blende (15°) superposés parallèlement, avec leur section à $42^\circ 40'$ de l'analyseur, on obtient, pour la déviation u ,

$$\begin{aligned}\operatorname{tg} u &= \operatorname{tg} \gamma \sin \gamma = 2 \operatorname{tg} u_m (*), \\ u &= 9^\circ 16',\end{aligned}$$

au lieu de $9^\circ 20'$.

*
* *

On peut aussi se proposer de chercher la position de maximum de déviation d'un ensemble de k couples superposés parallèlement. On obtient

$$\begin{aligned}\cot s &= \cot \varphi \cos^{2k} \gamma, \\ \operatorname{tg} u &= \operatorname{tg} \varphi \frac{1 - \cos^{2k} \gamma}{\operatorname{tg}^2 \varphi + \cos^{2k} \gamma}.\end{aligned}$$

Le maximum a lieu pour

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \cos^k \gamma,$$

et est donné par

$$u_1 = 90^\circ - 2\varphi_1.$$

Pour l'ensemble de deux couples de blende (15°), on obtient

$$\varphi_1 = 40^\circ 21' 6'', 7 \quad \text{et} \quad u_1 = 9^\circ 18'.$$

(*) Pour k couples superposés parallèlement, placés dans la position de déviation maximum du prisme inférieur, la déviation est donnée par

$$\operatorname{tg} u = \frac{1}{\cos \gamma} \cdot \frac{1 - \cos^{2k} \gamma}{1 + \cos^{2k-2} \gamma}.$$

et, comme

$$\alpha - \beta = \gamma,$$

il vient

$$\cot s' = \cot \varphi \cos \gamma \cos (\delta - \gamma).$$

Calculons l'angle u dont la projection de la vibration émergente sur la base de la lentille diverge de la section du polariseur; c'est l'angle dont l'analyseur devra tourner pour éteindre le rayon qui vibre suivant v_3 . Cet angle se calcule dans le triangle Rv_3t , dans lequel l'angle en R est $\varphi - u$ et l'angle en t , $90^\circ - \delta$; on obtient

$$\cot (\varphi - u) = \cot \varphi \cdot \frac{\cos \gamma \cos (\delta - \gamma)}{\cos \delta}. \quad (3)$$

Cette déviation sera constatée au point E où émerge le rayon R'' , point qui est déterminé par ses coordonnées polaires φ et r ,

$$r = \frac{\sin \beta}{\cos \gamma} (*). \quad (4)$$

Les formules (3) et (4) permettent de calculer la déviation de la vibration en chaque point de la base de la lentille. Pour chaque circonférence de rayon r , concentrique à la base, la quantité

$$A = \frac{\cos \gamma \cos (\delta - \gamma)}{\cos \delta}$$

est une constante, et la formule (3) peut s'écrire

$$\operatorname{tg} u = \operatorname{tg} \varphi \cdot \frac{A - 1}{A + \operatorname{tg}^2 \varphi}. \quad (5)$$

Cette formule montre la variation de la déviation sur un même cercle concentrique à la base : u s'annule pour

(*) En prenant le rayon de la lentille pour unité.

$\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$; entre ces points il passe par un maximum lorsque

$$\operatorname{tg} \varphi_m = \sqrt{A}, \quad (6)$$

et sa valeur maximum est donnée par

$$\operatorname{tg} u_m = \frac{A - 1}{2\sqrt{A}} (*). \quad (7)$$

Ainsi : considérons sur la surface convexe de la lentille un parallèle à 50° du sommet et déterminons la position du cercle d'émergence et la déviation que la vibration du rayon émergent subit en ses différents points; on obtient :

$$\begin{aligned} \alpha &= 50^\circ, & \beta &= 49^\circ 16' 15'', & \gamma &= 10^\circ 43' 45'', \\ \delta &= 16^\circ 22' 56'', & A &= 1,019114, & r &= 0,5359, \\ \varphi_m &= 45^\circ 16' 16'', & u_m &= 0^\circ 32' 33''; \end{aligned}$$

de sorte que le cylindre incident que l'on considère aboutit à un cercle ayant approximativement le tiers du rayon de la base, et émerge sous forme d'un cône dont les génératrices font $16^\circ 25'$ avec l'axe de la lentille. La déviation de la vibration aux différents points de la circonférence d'émergence varie comme il suit : nulle sur la section de l'analyseur, elle augmente lorsqu'on s'achemine vers le polariseur, prend une valeur maximum de $0^\circ 32' 33''$ lorsqu'on est arrivé à $45^\circ 16' 16''$ de l'analyseur, puis décroît et redevient nulle lorsqu'on atteint la section du polariseur.

Le tableau qui suit donne les résultats relatifs à des parallèles tracés de 10° en 10° sur la surface convexe de la lentille :

(*) Entre u_m et φ_m il existe la relation

$$u_m = 2\varphi_m - 90^\circ.$$

α	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	82° 8'18"
β	6°34'54"	13° 2'50"	19°16'15"	25° 6'19"	30°22'26"	34°51'51"	38°20' 6"	40°32'40"	40°50'
γ	3°25' 6"	6°57'40"	10°43'45"	14°53'41"	19°37'34"	25° 8' 9"	31°39'54"	39°27'20"	41°18'18"
δ	5°10'58"	10°34'3"	16°22'56"	22°55' 7"	30°35'16"	40° 3'17"	52°41' 2"	74°18'45"	90°
$\delta-\gamma$	1°45'52"	3°36'53"	5°39'11"	8° 4'26"	10°57'42"	14°55' 8"	21° 4' 8"	34°51'25"	∞
A	1,001843	1,007763	1,019114	1,038955	1,074192	1,14287	1,310596	2,34322	0,87041
r	0,11482	0,22743	0,335905	0,43903	0,53682	0,63142	0,72874	0,84189	0,87041
φ_m	45° 1'35"	45° 6'39"	45°16'16"	45°32'50"	46° 1'30"	46°54'41"	48°51'45"	56°50'40"	90°
u_m	0° 3'40"	0°13'18"	0°32'33"	1° 5'41"	2° 3'	3°49'22"	7°43'31"	23°41'21"	90°

Courbe de déviation maximum. — La figure 6 représente, en ponctué, la courbe reliant les points pour lesquels la déviation passe par un maximum sur les

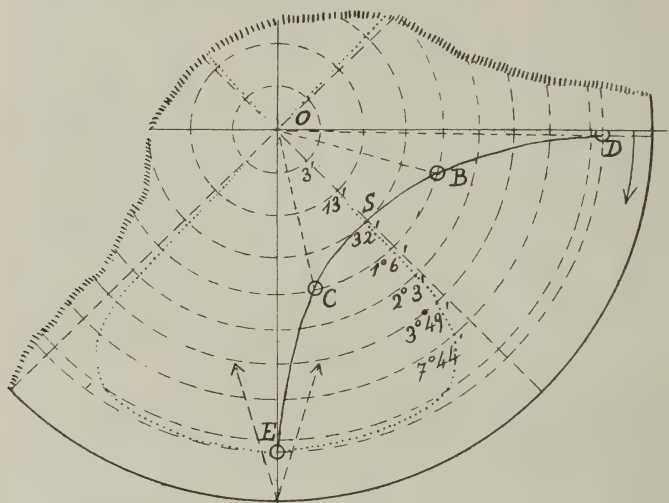


FIG. 6.

différents parallèles (*). La tangente à l'origine bissecte l'angle des vibrations des nicols. Les cercles dessinés sont ceux par lesquels émergent les rayons lumineux ayant pénétré dans la lentille par des parallèles tracés de 10° en 10° sur sa surface convexe; le dernier cercle, correspondant à la dernière colonne du tableau précédent, est le cercle limite sur lequel commence la réflexion totale interne.

(*) Pour obtenir son équation polaire, il faudrait éliminer $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ entre les équations (4) et (6).

*
* *

Courbes obscures obtenues par la rotation de l'analyseur.

— La figure 6 montre que pour une rotation dextrogyre de l'analyseur on verra s'éteindre successivement les points 3', 13', 32', etc., et qu'après une rotation de quelques degrés, le champ deviendra éclairé. On peut se demander de tracer la courbe des points qui sont obscurs pour une position donnée de l'analyseur. Si i est l'angle que fait, dans cette position, l'analyseur avec sa position primitive, le lieu demandé est celui des points E (fig. 4) pour lesquels

$$u = i.$$

L'équation (5) devient

$$\operatorname{tg}^2 \varphi - (A - 1) \cot i \cdot \operatorname{tg} \varphi + A = 0. \quad (8)$$

Pour construire la courbe par points (*), on donnera à A les valeurs, consignées dans le tableau ci-dessus, relatives aux différents cercles dessinés, et l'on déduira de (8) les valeurs de φ ; on obtiendra ainsi, en général, deux racines et deux points de la courbe, pour chaque valeur de A.

Si l'on cherche la condition nécessaire pour que l'équation (8) ait ses racines égales, on obtient

$$\operatorname{tg} i = \frac{A - 1}{2\sqrt{A}},$$

ou, d'après (7),

$$i = u_m, \quad \varphi = \varphi_m;$$

(*) Pour obtenir l'équation de la courbe, il faudrait pouvoir éliminer α , β , γ , δ entre les équations (4), (8) et les relations qui existent entre ces angles et l'indice.

c'est-à-dire que la courbe noire a son sommet sur la courbe de déviation maximum.

Si φ' et φ'' sont les racines de l'équation (8), celle-ci peut être remplacée par l'ensemble

$$\begin{aligned}\varphi' + \varphi'' &= 90^\circ + i, \\ \cos(\varphi' - \varphi'') &= \frac{A + 1}{A - 1} \sin i,\end{aligned}\tag{9}$$

très commode pour le calcul numérique.

Ceci étant, proposons-nous de construire la courbe noire ayant son sommet sur le troisième cercle dessiné, correspondant à l'incidence de 30° . Le tableau donne

$$i = u_m = 0^\circ 32' 33'',$$

c'est-à-dire qu'il faut supposer l'analyseur placé à $0^\circ 32' 33''$ de sa position primitive; à l'aide de la valeur $\varphi_m = 45^\circ 16'$, donnée par le tableau, on construira le sommet S. Pour obtenir les points situés sur le quatrième parallèle, correspondant à $\alpha = 40^\circ$, on fera dans les équations (9)

$$A = 1,058955;$$

on obtient

$$\varphi' = 75^\circ 25', \quad \varphi'' = 15^\circ 7', 5,$$

valeurs qui nous donneront les points B et C. Etc.

Pour $\alpha = 82^\circ 8' 18''$, on a

$$A = \infty, \quad \varphi' = 90^\circ, \quad \varphi'' = i;$$

ces valeurs donnent deux points E, D situés sur le cercle limite, l'un sur la vibration du polariseur, l'autre sur celle de l'analyseur; le point E, fixe pendant la rotation de l'analyseur, est commun à toutes les courbes obscures qui se succèdent dans le champ.

*Déviatiou produite par l'ensemble de deux lentilles
hémisphériques égales, opposées par la base.*

La figure 7 montre la disposition des lentilles et la marche d'un rayon lumineux, $\alpha = 60^\circ$, à travers les

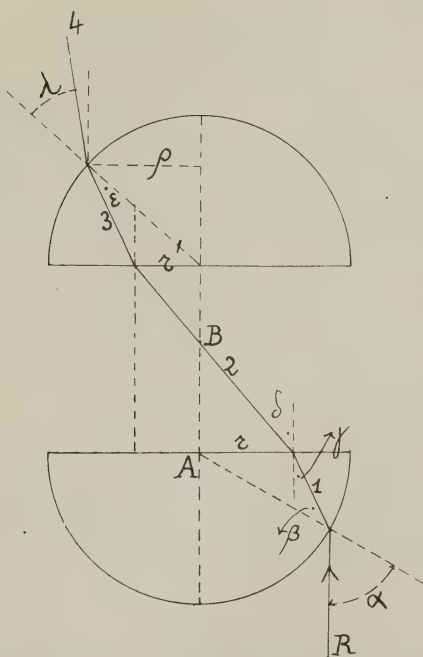


FIG. 7.

lentilles; on suppose celles-ci placées de manière que le faisceau émergent de la lentille inférieure coupe l'axe

avant de rencontrer la base de la lentille supérieure (*). A cet effet, comme les différents cônes émergents de la lentille inférieure ont leur sommet à une distance de la base donnée par $r \cot \delta$, et que cette quantité varie depuis 0 (valeur correspondant au rayon émergent le plus loin du centre) jusqu'à $\frac{R}{n(n-1)}$ (valeur relative à $\alpha = 0^\circ$), on suppose, dans le calcul qui suit, les lentilles placées à la distance

$$\frac{R}{n(n-1)} = 1,28168 R,$$

R étant le rayon de la lentille, que nous prendrons comme unité. La figure 7 donne tous les éléments nécessaires pour le calcul de la déviation de la vibration : r et δ étant donnés par le tableau de la page 477, r' se déduit de

$$r + r' = \frac{1}{n(n-1)} \operatorname{tg} \delta;$$

puis on a successivement

$$\sin \varepsilon = r' \cos \gamma, \quad \sin \lambda = n \sin \varepsilon, \quad \rho = \sin (\gamma + \varepsilon);$$

l'angle que le rayon émergent sur le parallèle de rayon ρ fait avec la verticale a pour valeur

$$\gamma + \varepsilon - \lambda.$$

L'angle que le plan de polarisation du rayon émergent

(*) C'est la disposition existant dans le microscope polarisant; seulement, dans cet instrument, par une ou plusieurs lentilles additionnelles, on amène le foyer de l'éclaireur très près de sa base.

fait avec le plan d'incidence est donné par

$$\cot s = \cot \varphi \cos \gamma \cos^2 (\delta - \gamma) \cos (\lambda - \varepsilon).$$

Les différentes directions de la vibration, pendant les réfractions successives, se construisent en employant la propriété exposée au commencement de cette étude : la vibration v du rayon incident R (fig. 8) (*) vient succes-

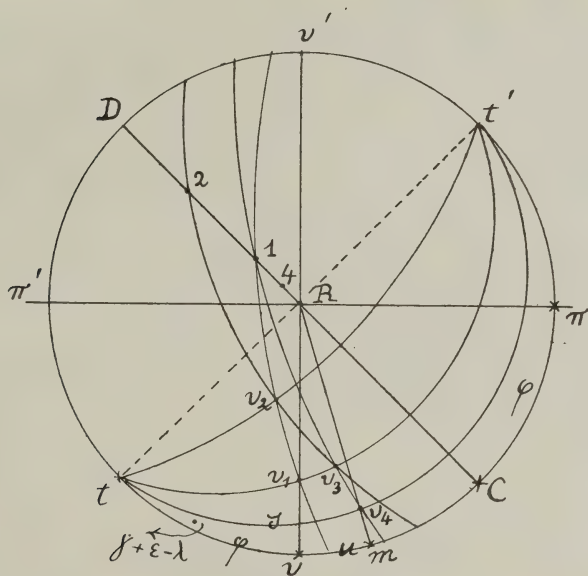


FIG. 8.

sivement en v_1, v_2, v_3, v_4 ; la projection de la dernière vibration sur le plan horizontal a subi, par rapport au

(*) Projection stéréographique sur un plan normal à l'axe des lentilles.

plan de vibration du polariseur, une déviation u , qui se calcule comme précédemment dans le triangle tv_4m ; on obtient

$$\cot s = \cot(\varphi + u) \cos(\gamma + \varepsilon - \lambda),$$

puis

$$\cot(\varphi + u) = \cot \varphi \cdot \frac{\cos \gamma \cos^2(\delta - \gamma) \cos(\lambda - \varepsilon)}{\cos(\gamma + \varepsilon - \lambda)}. \quad (10)$$

On voit que, dans ce cas, la déviation sera lévogyre pour un plan méridien CD traversant l'angle πRv , et dextrogyre pour les méridiens traversant l'angle $\pi Rv'$; c'est-à-dire que, comme dans le cas de deux prismes superposés, la vibration se meut de manière à diminuer l'angle aigu qu'elle forme avec le plan d'incidence.

Il s'ensuit que pour obtenir une courbe noire dans les cadrans πRv , $\pi'Rv'$, il faut donner à l'analyseur une déviation lévogyre; en d'autres termes : *pendant la rotation de quelques degrés donnée à l'analyseur, les courbes noires doivent apparaître dans les cadrans où les nicols font un angle légèrement obtus.*

* * *

L'équation (10), que l'on peut écrire

$$\cot(\varphi + u) = B \cot \varphi,$$

en posant

$$B = \frac{\cos \gamma \cos^2(\delta - \gamma) \cos(\lambda - \varepsilon)}{\cos(\gamma + \varepsilon - \lambda)},$$

montre que le phénomène sera analogue à celui présenté par une seule lentille. B, qui est une constante pour un même cercle d'émergence, devient égal à 1 pour $\alpha = 0^\circ$,

décroît à mesure que α augmente et prend la valeur 0,542 pour le parallèle limite, qui correspond ici à une incidence de 67°15'. La formule

$$\operatorname{tg} u = \operatorname{tg} \varphi \cdot \frac{1 - B}{B + \operatorname{tg}^2 \varphi} \quad (11)$$

montre la variation de u sur un même cercle d'émergence : nul pour $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$, u passe par un maximum lorsque

$$\operatorname{tg} \varphi_m = \sqrt{B} \quad (*),$$

maximum donné par

$$\operatorname{tg} u_m = \frac{1 - B}{2\sqrt{B}} \quad (**).$$

Le tableau qui suit donne les résultats relatifs à des parallèles tracés de 10° en 10° sur la surface convexe de la lentille inférieure. Le parallèle d'incidence au delà duquel il n'y a plus d'émergence à la lentille supérieure correspond à

$$\alpha = 67^\circ 15' \quad (***), \quad \rho = 0,946.$$

(*) Ici, $\varphi_m < 45^\circ$.

(**) $u_m = 90^\circ - 2\varphi_m$.

(***) Ce nombre a été obtenu par des approximations successives : c'est la valeur de α qui correspond à $\lambda = 90^\circ$, ou à $\varepsilon = 41^\circ 18' 18''$; pour $\alpha = 67^\circ 14'$, on obtient $\varepsilon = 41^\circ 15'$ et pour $\alpha = 67^\circ 15'$, $\varepsilon = 41^\circ 18' 30''$.

α	40°	20°	30°	40°	50°	60°	$67^\circ 15'$
r'	0,001434	0,011678	0,040882	0,102864	0,220796	0,444126	0,760346
ε	$0^\circ 4' 55''$	$0^\circ 39' 51''$	$2^\circ 18' 7''$	$5^\circ 42' 18''$	$12^\circ 0' 12''$	$23^\circ 49' 27''$	$41^\circ 18' 30''$
λ	$0^\circ 7' 27''$	$1^\circ 0' 23''$	$3^\circ 29' 19''$	$8^\circ 39' 43''$	$18^\circ 21' 55''$	$37^\circ 31' 37''$	90°
ρ	0,061053	0,132555	0,22548	0,351837	0,524424	0,752943	0,945868
B	0,999008	0,9953	0,986425	0,967227	0,926986	0,837405	0,544684
$\gamma + \varepsilon - \lambda$	$3^\circ 22' 34''$	$6^\circ 36' 38''$	$9^\circ 32' 33''$	$11^\circ 36' 16''$	$13^\circ 15' 51''$	$11^\circ 18' 59''$	$-18^\circ 56' 18''$
φ_{iii}	$44^\circ 59' 9''$	$44^\circ 55' 57''$	$44^\circ 48' 15''$	$44^\circ 31' 22''$	$43^\circ 54' 51''$	$42^\circ 27' 23''$	$36^\circ 21' 10''$
u_{iii}	$0^\circ 1' 42''$	$0^\circ 8' 6''$	$0^\circ 23' 30''$	$0^\circ 57' 17''$	$2^\circ 10' 17''$	$5^\circ 5' 14''$	$17^\circ 17' 40''$

Pour les valeurs de β , γ , δ , r on se reportera au tableau de la page 477; ajoutons que, pour $\alpha=67^{\circ}15'$, ces valeurs sont

$$\begin{aligned}\beta &= 57^{\circ}29'48'', & \gamma &= 29^{\circ}45'12'' \\ \delta &= 48^{\circ}45'1'', & r &= 0,781146.\end{aligned}$$

*
* * *

Courbe de déviation maximum. — La figure 9 montre cette courbe en ponctué; les parallèles dessinés sont les

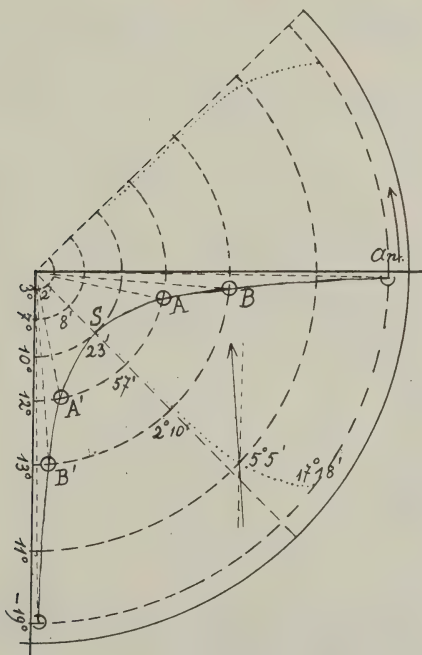


FIG. 9.

cercles d'émergence de rayon ρ , donnés par le tableau

qui précède; on a inscrit latéralement sur chacun d'eux l'angle que les rayons émergents font avec l'axe de la lentille.

*
* * *

Courbe obscure. — Si i est la déviation lévogyre donnée à l'analyseur, les points obscurs sont ceux pour lesquels $u = i$, de sorte que l'équation (11) devient

$$\operatorname{tg}^2 \varphi - (1 - B) \cot i \cdot \operatorname{tg} \varphi + B = 0. \quad (12)$$

Si l'on cherche la condition nécessaire pour que cette équation ait des racines égales, on trouve

$$i = u_m, \quad \varphi = \varphi_m;$$

il s'ensuit que la courbe noire a son sommet sur la ligne de déviation maximum.

L'équation (12) peut être remplacée par l'ensemble

$$\begin{aligned} \varphi'' + \varphi' &= 90^\circ - i, \\ \cos(\varphi'' - \varphi') &= \frac{1 + B}{1 - B} \sin i. \end{aligned} \quad (13)$$

Supposons

$$i = 0^\circ 23' 30'';$$

le tableau montre que le sommet S se trouvera sur le troisième cercle, correspondant à l'incidence de 30° . En faisant dans les équations (13)

$$B = 0,967227,$$

on obtient

$$\varphi' = 11^{\circ}32'10'', \quad \varphi'' = 78^{\circ}4'20'',$$

valeurs qui donnent les points A, A', situés sur le quatrième cercle d'émergence; on trouve de même que les points B, B', situés sur le cinquième cercle, correspondent à

$$\varphi' = 5^{\circ}0'4'', \quad \varphi'' = 84^{\circ}36'27'',$$

et ainsi de suite. Pour le parallèle limite, on obtient

$$\varphi' = 0^{\circ}27'47'', \quad \varphi'' = 89^{\circ}8'43''.$$

*
* * *

Le microscope polarisant à lumière convergente est essentiellement formé de l'ensemble que nous venons d'étudier : deux lentilles égales placées entre deux nicols. En réalité, pour faire converger vers la base de l'éclaireur l'ensemble de cônes lumineux dont les sommets montent depuis cette base jusqu'à 1,28R, on ajoute, à la première lentille éclaireur, une ou plusieurs autres lentilles, et l'on fait de même pour le collecteur. Le calcul détaillé pourrait facilement être fait, en suivant la méthode que nous avons employée pour l'appareil à deux lentilles; mais, sans effectuer ce calcul, on peut prévoir que les résultats seront analogues à ceux que nous avons obtenus :

L'angle s fait par le plan de polarisation du rayon, à sa dernière émergence, avec le plan méridien d'incidence sera donné par

$$\cot s = \cot \varphi \cdot \cos (\alpha_1 - \beta_1) \cos (\alpha_2 - \beta_2) \dots \cos (\alpha_n - \beta_n),$$

φ étant l'angle que le méridien considéré fait avec l'analyseur, $\alpha_1\beta_1$, $\alpha_2\beta_2$... les angles d'incidence et de réfraction relatifs à chaque changement de milieu. La déviation horizontale u de la vibration sera donnée par

$$\cot s = \cot (\varphi \pm u) \cos \omega,$$

en désignant par ω l'angle que le rayon fait, à sa dernière émergence, avec l'axe du microscope; de sorte que

$$\cot (\varphi \pm u) = C \cot \varphi,$$

C étant une constante pour un même parallèle d'émergence. Sur chaque parallèle, u s'annule pour $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$, passe par un maximum pour

$$\operatorname{tg} \varphi_m = \sqrt{C}, \quad 2\varphi_m \pm u_m = 90^\circ, \text{ etc.}$$

Interposition de lames de verre, à faces parallèles, entre l'éclaireur et l'objectif. — Lorsqu'on place des lames de verre sur la platine du microscope et qu'on les examine en lumière convergente, on obtient une croix noire qui se dessine d'autant plus nettement que le nombre de lames superposées est plus grand. A mesure que ce nombre augmente, le reste du champ s'éclaire de plus en plus, les courbes noires obtenues par le mouvement de l'analyseur gagnent en netteté, et la rotation nécessaire pour que ces courbes disparaissent du champ augmente aussi.

Pour ne pas avoir à tenir compte, dans l'explication, de la variation de r' (fig. 7) produite par la brisure du

rayon, supposons que l'on emploie des lamelles très minces (couvre-objets). Sur le même parallèle viennent émerger des rayons dont le B a été multiplié par autant de facteurs $\cos^2(\delta - \gamma)$ qu'il y a de lamelles; B va donc en diminuant à mesure que le nombre de celles-ci augmente et il en est de même de φ_m dont la tangente est la racine carrée de B; il s'ensuit que u_m va en augmentant, vu que

$$u_m = 90^\circ - 2\varphi_m.$$

Les déviations seront donc d'autant plus considérables que le nombre de lamelles est plus grand, ce qui explique le phénomène.

Ainsi, pour le cas de dix lamelles, on a

$$\operatorname{tg} \varphi_m = \cos^5(\delta - \gamma) \sqrt{B},$$

et, pour les différents parallèles,

α	10°	20°	30°	40°	50°	60°
φ_m	44°55' 4''	44°38'50''	44° 6'22''	43° 6'53''	41°17'13''	37°37'27''
u_m	0° 9'51''	0°42'20''	1°47'17''	3°46'13''	7°25'35''	14°45' 5''

En comparant ces résultats à ceux consignés dans le tableau de la page 486, on voit que les déviations sont devenues de six à quatre fois plus grandes entre 0° et 50°. La même comparaison montre que la courbe de déviation maximum s'accroît, en s'écartant de sa tangente à l'origine, qui est la droite tracée à 45° du polariseur.

NOTES.

La formule de Fresnel laisse indéterminé le sens dans lequel s doit être compté à partir de t (fig. 1); on pourrait se demander pourquoi, dans notre démonstration, nous avons porté s de t en B plutôt que sur la partie du cercle tt' qui est au-dessous du plan de la figure, ou, ce qui revient au même, sur la partie supérieure de t' vers A. Dans ce cas, la vibration du rayon réfracté ne serait pas située dans le plan de vibration du rayon incident, mais dans un plan symétrique du premier par rapport au plan d'incidence. Les deux directions donnent des résultats concordants pour $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$.

Pour choisir entre les deux positions, il suffit d'observer que, pour l'incidence normale, l'angle fait par la vibration du rayon incident avec celle du rayon réfracté doit devenir nul pour n'importe quelle valeur de φ . Or, lorsque R' vient en R, le cercle tAt' venant dans le plan de la figure, on voit que l'arc Bv s'annule, tandis que pour la position symétrique de RB par rapport à SS' la déviation de la vibration deviendrait 2φ .

*
* * *

La formule

$$\operatorname{tg} x = \sin \varphi \operatorname{tg} (\alpha - \beta)$$

montre nettement la valeur et le sens de la déviation du plan de polarisation. Pour $\varphi = 90^\circ$, $x = \alpha - \beta$ (fig. 1); pour $\varphi = 0^\circ$, $x = 0$; pour φ négatif, x devient négatif; c'est-à-dire que si le plan d'incidence traverse le cadran $v'R\pi$, c'est le côté v' de la vibration qui se relève. Etc.

Sur les lignes incolores présentées par les lames cristallines (seconde communication); par G. Cesàro, professeur à l'Université de Liège.

Dans une note précédente (*), nous avons déterminé les lignes incolores, entre nicols croisés, en partant de la formule

$$I = a^2 \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin^2 \pi \frac{R}{\lambda},$$

formule qui donne $I = 0$ pour

$$\alpha = 0^\circ \text{ ou } 90^\circ, \quad \beta = 0^\circ \text{ ou } 90^\circ,$$

c'est-à-dire pour les rayons dont l'un des plans de vibration est parallèle ou perpendiculaire à la section d'un nicol. Nous avons fait observer que le parallélisme étant impossible pour des rayons obliques à la lame, il fallait considérer le cône incolore comme *le lieu des rayons pour lesquels un plan de vibration est normal à la section d'un nicol*. Nous sommes arrivé, par là, à l'interprétation des lignes incolores présentées par les lames parallèles au plan des axes optiques. Mais la formule ci-dessus suppose implicitement que la vibration du faisceau venant du polariseur n'est pas déviée après le passage de la lentille qui le rend convergent; or, cela n'est pas exact, et à cause de la déviation donnée par le verre aux vibrations obliques aux plans d'incidence, et, *a priori*, à cause de l'obliquité des rayons eux-mêmes.

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 6, 1906, p. 368.

*
* *
*

Cherchons, *indépendamment de toute formule*, quelles sont les conditions nécessaires pour qu'un rayon émergeant de la lame cristalline soit absorbé par l'analyseur. La *première condition nécessaire* est que le rayon *vibre rectilignement* et, pour que cela ait lieu, il faut qu'il ait traversé le cristal en vibrant rectilignement, c'est-à-dire il faut que le mouvement soit nul dans l'un des deux plans de vibration de la direction considérée. Il est nécessaire, pour cela, que la *composante efficace* de la vibration incidente, composante qui, par sa décomposition ultérieure suivant les directions de vibration, donne les deux mouvements qui se propagent suivant la direction considérée, soit située dans l'un des plans de vibration de cette direction. On peut donc, *en ne s'occupant que de cette condition*, définir la surface incolore comme le *lieu des directions qui, dans le milieu cristallisé, possèdent un plan de vibration passant par la composante efficace de la vibration incidente*.

*
* *
*

Mais quelle est la *composante efficace* de la vibration incidente? Nous ne pensons pas que cette question ait reçu une solution précise. Fresnel (*) n'envisage que les lames cristallines normales aux rayons incidents « afin » de n'être pas obligé de faire entrer dans les calculs les » déviations des plans de polarisation produites par

(*) T. I, p. 620.

» l'inclinaison des surfaces, pour lesquelles nous n'avons
 » point de formules rigoureuses ». En tenant compte des
 derniers travaux de Fresnel sur la déviation de la vibra-
 tion par les milieux isotropes, il nous semble que la
 solution à adopter est la solution (b) qui va suivre.

a) La composante suivant le rayon réfracté R (fig. 1)
 étant inefficace (vibration longitudinale), la projection
 v_1 de la vibration incidente v sur le plan d'onde réfracté

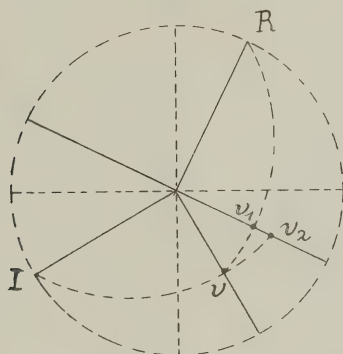


FIG. 1.

pourrait, à première vue, être prise pour la composante
 efficace, à décomposer ultérieurement suivant les axes
 de la section. Dans ce cas, pour que R soit une généra-
 trice du cône incolore, il faudrait que v_1 fût un axe de
 l'ellipse de section et, par conséquent, Rv_1v l'un des
 plans de vibration; de sorte que, dans cette hypothèse,
*le cône incolore serait le lieu des directions pour lesquelles
 un des plans de vibration passe par la vibration du rayon
 incident.*

Cette première hypothèse est peu plausible. Il semble,

en effet, que la construction donnant la composante efficace doive rester exacte lorsqu'on l'applique à un milieu monoréfringent considéré comme la limite d'un milieu biréfringent dont la biréfringence tend vers zéro, l'indice moyen n restant constant; il faudrait donc que la position de la composante efficace dépendit de la biréfringence, qu'elle variât avec celle-ci dans le plan de l'onde réfractée, vu que v_1 doit s'acheminer vers la vibration v_2 du milieu isotrope d'indice n , lorsque la biréfringence tend vers zéro. Or, dans la construction ci-dessus, la position de v_1 ne dépend que de la vibration incidente et de n .

b) On est par là amené à prendre v_2 pour composante efficace, c'est-à-dire à admettre que la vibration incidente, lors du changement de milieu, subit une rotation comme si elle passait dans un milieu isotrope ayant pour indice l'indice moyen du cristal. La composante efficace serait donc l'intersection du plan de vibration du rayon incident et du plan normal au rayon réfracté moyen. *Le cône incolore serait formé par les directions pour lesquelles une des vibrations est située dans le plan de vibration du rayon incident.*

*
* * *

Observons que, dans les deux cas, la recherche des lignes incolores, ainsi envisagée, n'admet pas de solution précise. En effet, pour qu'un rayon produise un point de la ligne incolore, *deux* conditions sont nécessaires : 1° il doit vibrer rectilignement; 2° la projection, sur le plan de la lame, de la vibration émergente, doit être normale à la section de l'analyseur. Or, le cône incolore

étant déjà déterminé rien que par la première condition, on comprend qu'il n'y aura, en général, que des génératrices isolées de ce cône qui puissent satisfaire à la seconde condition. Donc, il n'y aura pas, en général, de ligne incolore, mais des points isolés incolores (*).

SOLUTION DU PROBLÈME EN SE BASANT SUR LA PETITESSE DE LA DÉVIATION HORIZONTALE DE LA VIBRATION.

Mais on a vu, dans le mémoire précédent, que la déviation horizontale de la vibration produite par la traversée des lentilles est très petite et négligeable, si l'on ne considère pas des rayons absolument trop obliques; on peut donc admettre, *avec une grande approximation*, que dans tout rayon qui tombe obliquement sur une lame cristalline, *la vibration est celle de ses normales qui est parallèle à la section du polariseur*. De sorte que si l'on considère le cône lumineux incident, plein, ayant son sommet en un point de la lame, les vibrations sur ses génératrices s'effectueront dans un même plan, plan mené par le sommet du cône parallèlement à la section du polariseur, chaque vibration étant normale à la génératrice correspondante.

Si nous considérons à présent le rayon réfracté moyen correspondant à une de ces génératrices, la composante efficace de la vibration incidente sera la même (**) que si le rayon pénétrait dans un milieu isotrope d'indice n ;

(*) Ceci prouve que les lignes incolores que nous observons sont formées de points inégalement obscurs.

(**) Voir (b), p. 496.

elle sera donc dirigée, dans le plan normal au rayon réfracté, parallèlement à la section du polariseur, en négligeant toujours la déviation horizontale. De sorte que, dans le cône réfracté plein, les composantes efficaces se trouveront toutes, comme les vibrations du cône incident, dans le plan mené, par le sommet commun aux deux cônes, parallèlement à la section du polariseur. Chaque composante efficace, décomposée suivant les directions de vibration de la direction réfractée correspondante, donnera les deux mouvements qui se propagent suivant cette direction; si donc *une des directions de vibration de la génératrice réfractée est dirigée suivant la composante efficace correspondante, c'est-à-dire est parallèle à la section du polariseur, la décomposition donnera une composante nulle suivant l'autre direction de vibration*, et le mouvement vibratoire sera rectiligne suivant la génératrice considérée. A l'émergence, le rayon devient parallèle à l'incident, et la vibration parallèle à la vibration incidente, si l'on néglige toujours la petite déviation horizontale; il s'ensuit que le rayon émergent se trouvera dans les mêmes conditions que si l'on n'avait pas interposé de lame cristalline entre les nicols (*), et sera absorbé par l'analyseur.

On voit que les deux conditions nécessaires à la formation d'un point incolore sont remplies par toute direction du milieu cristallisé pour laquelle une des vibrations est

(*) Il est évidemment inutile de s'occuper de la traversée des lentilles de l'objectif : en négligeant la déviation horizontale, on admet que, même en lumière convergente, le faisceau émis par le polariseur est complètement absorbé par l'analyseur lorsqu'il n'y a pas d'interposition de lame cristalline.

dirigée parallèlement à la section du polariseur ; on arrive ainsi à la définition : *Le cône incolore est le lieu des directions pour lesquelles une des vibrations est parallèle à la section du polariseur.*

*
* * *

Les deux cônes incolores. — Le raisonnement qui précède ne donne qu'un seul cône incolore. En réalité, le second cône, qui se rapporte aux vibrations parallèles à la section de l'analyseur, n'est pas équivalent au premier, au point de vue optique. Considérons, en effet, une direction dont une vibration est parallèle à la section de l'analyseur ; l'autre vibration ne sera qu'approximativement parallèle au polariseur ; la décomposition de la composante efficace de la vibration incidente ne donnera pas une composante rigoureusement nulle suivant la première vibration ; le mouvement vibratoire sera presque rectiligne, mais elliptique, dans la traversée et à l'émergence ; de sorte que le rayon ne sera que presque totalement absorbé par l'analyseur. En définitive, le cône dont les génératrices possèdent une vibration parallèle à la section de l'analyseur n'est incolore que parce que l'autre vibration est approximativement parallèle au polariseur.

*
* * *

Équation du cône dont les génératrices possèdent une vibration parallèle à la section d'un nicol. — Prenons pour axes coordonnés les axes d'élasticité ; soient MNP les cosinus directeurs de la normale à la section du polariseur ; en désignant par *mnp* une des vibrations de la

génératrice du cône incolore, *vibration qui doit donc être normale* à MNP, par xyz les coordonnées d'un point quelconque de cette génératrice, par XYZ les cosinus directeurs de la normale au plan contenant la vibration, la force élastique correspondante et la génératrice, on a

$$\begin{aligned} Mm + Nn + Pp &= 0, & mX + nY + pZ &= 0, \\ Xx + Yy + Zz &= 0, & a^2mX + b^2nY + c^2pZ &= 0, \\ mx + ny + pz &= 0. \end{aligned}$$

En éliminant entre ces cinq équations les quatre paramètres variables

$$\frac{X}{Z}, \quad \frac{Y}{Z}, \quad \frac{m}{p}, \quad \frac{n}{p},$$

on obtient

$$\frac{x}{Nz - Py} \cos^2 V - \frac{y}{Px - Mz} + \frac{z}{My - Nx} \sin^2 V = 0.$$

Cette équation est l'équation (1) (*) obtenue dans notre premier mémoire, en partant d'une tout autre définition du cône incolore. Ce résultat s'explique par la propriété suivante :

THÉORÈME. — *Si une direction de propagation possède une vibration parallèle à la section d'un nicol, le plan de vibration qui correspond à son autre vibration est normal à la section du même nicol.*

En effet, les deux vibrations V , V' et la direction de

(*) Voir p. 376; seulement, dans l'équation que nous venons d'obtenir, MNP est la normale à la section du polariseur.

propagation R forment un trièdre trirectangle; si V se trouve dans la section d'un nicol, la normale à cette section doit se trouver dans le plan RV'. Donc, etc.

RÉSUMÉ.

Après notre première communication *Sur les lignes incolores*, nous avons cherché à déterminer celles-ci avec plus de précision. C'est dans ce but que nous avons étudié la déviation subie par la vibration dans le passage du rayon lumineux à travers les lentilles du microscope. Dans la communication actuelle, en observant que la déviation horizontale est négligeable, nous avons été amené à considérer le cône incolore comme étant le *lieu des directions possédant une direction de vibration parallèle à la section d'un nicol*. Croyant recommencer le travail à nouveau, nous avons été surpris en retrouvant, par le calcul, la même équation que celle obtenue dans la première communication, en partant d'une autre définition. En réalité, on pouvait s'attendre à ce résultat, car, d'après le théorème de la page 500, le cône dont les génératrices possèdent une vibration parallèle à la section d'un nicol est le même que celui dont les génératrices ont un plan de vibration normal à la section du même nicol. Mais nous avons laissé subsister, dans l'exposition, l'ordre des idées telles qu'elles se sont succédé, pour montrer comment on arrive tout naturellement à la définition adoptée.

Les résultats consignés dans notre première communication subsistent en entier. Comme il pourrait résulter quelque confusion de l'ensemble des deux travaux, nous

croyons utile de résumer ici la marche didactique à suivre dans l'exposé des résultats :

*
* * *

1° Les travaux de Fresnel relatifs au passage d'un rayon lumineux d'un milieu à un autre, lorsque la vibration est oblique au plan d'incidence, montrent que la vibration est déviée; mais l'étude de cette déviation dans le passage à travers les lentilles du microscope fait voir que la déviation horizontale est négligeable, c'est-à-dire que dans le faisceau divergent qui tombe sur la lame cristalline, les vibrations s'effectuent dans des plans parallèles à la section du polariseur. Il en est de même dans le passage à travers la lame cristalline lorsqu'il s'agit d'une direction ayant une de ses directions de vibration dirigée parallèlement à la section du polariseur. On en conclut que *le cône formé par les directions possédant une vibration parallèle à la section du polariseur se réfracte, à l'émergence, suivant des droites sur lesquelles le mouvement vibratoire est rectiligne et parallèle à l'incident; c'est-à-dire que ces rayons émergents seront absorbés par l'analyseur comme s'il n'y avait pas de lame cristalline interposée.*

2° Toute direction de propagation ayant une vibration parallèle à la section d'un nicol possède aussi un plan de vibration normal à la section du même nicol.

3° On peut donc aussi définir le cône incolore : *lieu des directions possédant un plan de vibration perpendiculaire à un plan donné.* On est ainsi ramené au paragraphe 2, page 569 de notre première communication. Etc.

Nouvelles observations sur le sélénium (1);
par le Dr W. Oechsner de Coninck.

J'ai montré récemment que la lévulose en solution aqueuse réduit l'acide sélénieux. Le précipité ainsi formé ayant été bien lavé, puis délayé dans de l'eau distillée, a été exposé à la lumière diffuse pendant quelques semaines. Mais il n'a subi de ce chef aucune modification digne d'être mentionnée.

J'ai recommencé l'expérience, et j'ai laissé le précipité au contact de la liqueur renfermant l'excès d'acide sélénieux. En lumière diffuse, ce précipité s'est peu à peu *désaggloméré* et a formé une couche mince et translucide sur le fond de la fiole; la lumière qu'il transmettait était brune; la lumière réfléchie était de même couleur. J'ai alors eu l'idée de l'insoler, et je n'ai pas tardé à observer que le sélénium s'allotropisait, en devenant plus dense, en *s'agglomérant* petit à petit. En même temps, il accusait une légère fluorescence bleuâtre, laquelle a disparu au bout d'un certain temps.

A partir de ce moment, le précipité de sélénium était brun par réflexion, noir bleuâtre par transparence. Il s'est partiellement dissous dans la liqueur acide, qui a été examinée à part, mais dans laquelle il m'a été impossible de déceler la présence d'un *hyposélénite*.

La partie non dissoute s'est transformée, sous l'influence des radiations solaires, en une variété de sélénium

(1) Recherches faites à l'Institut de chimie (Montpellier).

noir amorphe, pulvérulent, insoluble à la température ordinaire dans le sulfure de carbone pur.

Ces quelques faits m'ont paru dignes d'être signalés à l'Académie royale, en raison des variations remarquables qui se sont produites dans l'état physique et dans la densité du sélénium primitivement précipité. J'avais, il est vrai, déjà observé quelques variations du même ordre, en étudiant le sélénium précipité de l'acide sélénieux et de l'acide sélénique au moyen des réducteurs organiques, mais je n'avais pas poussé les observations méthodiques aussi loin que dans le présent travail. Mes recherches, en effet, ont duré du mois de janvier au mois de juin 1906.

Montpellier, le 20 juin 1906.

Sur le sulfoxyde de sélénium ()*; par le Dr W. Oechsner de Coninck.

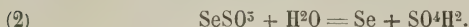
J'ai dissous dans un fort excès d'acide sulfurique ordinaire du sélénium rouge brique amorphe, provenant de la réduction de l'acide sélénieux par le glucose. Cette solution a été abandonnée en lumière diffuse dans un matras ouvert; elle était colorée en vert émeraude. Au bout de cinq mois environ, elle avait pris une teinte brune; il s'était formé une petite quantité de sulfoxyde de sélénium



peu à peu, il s'est déposé du sélénium brun, différant,

(*) Institut de chimie (Montpellier).

par son aspect et par plusieurs propriétés, du sélénium primitivement employé. Je pense qu'il avait pris naissance par l'action de l'eau sur le sulfoxyde



La quantité de sélénium brun déposé était très faible ; il y a lieu, en effet, de remarquer que la proportion de sélénium doit être limitée par le fait même de l'antagonisme des deux réactions (1) et (2) qui ne s'effectuent qu'avec une lenteur extrême. Les observations ont duré près de sept mois.

(1^{er} juillet 1906.)

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Swarts (Fréd.). Cours de chimie organique. Gand, 1906 ; in-8° (669 p.).

Dony-Hénault (Oct. et Alice). Sur la prétendue radioactivité du peroxyde d'hydrogène. Liège, 1906 ; extr. in-8° (20 p.).

Zunz (Edgard). Recherches stalagmométriques sur les albumoses et les peptones. Bruxelles, 1906 ; extr. in-8° (17 p.).

— Action des albumoses secondaires et des peptones sur l'or colloïdal. Bruxelles, 1906 ; extr. in-8° (13 p.).

Arctowski (Henryk). Projekt einer systematischen Erforschung des Südpolarkontinents. Leipzig ; in-8° (33 p., une carte et des illustrations).

— Projet d'une exploration des régions polaires. Bruxelles, 1905 ; in-8° (25 p.).

Gelin (E.). Traité de trigonométrie plane et sphérique, 2^e édition. Bruxelles-Namur, 1906 ; in-8° (288 p.).

Meunier (F.). Une nouvelle espèce de *Etoblattina* (Orth.) du Houiller supérieur de Fontaines (Gard). Paris, 1906; extr. in-8° (4 p.).

— *Perientonum mortuum* Hagen (Meun), archiptère Psocidoe du copal fossile de Zanzibar. Paris, 1906; extr. in-8° (7 p.).

Cornet (J.) et *Rutot (A.)*. Excursion géologique du 24 juillet 1898 à Saint-Symphorien, Spiennes et Harmignies (environs de Mons). Lille, 1898; extr. in-8° (8 p.).

Rutot (A.). Les origines du Quaternaire de la Belgique. Bruxelles, 1897; in-8° (140 p., 1 pl.).

— Compte rendu des excursions de la session extraordinaire de la Société de géologie, de paléontologie et d'hydrologie, dans le Hainaut et aux environs de Bruxelles, du 23 au 27 août 1902. Bruxelles, 1903; in-8° (116 p.).

— Quelques découvertes paléontologiques nouvelles. Bruxelles, 1903; extr. in-8° (10 p.).

— Communication préliminaire relative à la pointe moustérienne et à la taille du silex. — Sur un peson néolithique. — Nouvelles découvertes à Soignies, etc. 1904; extr. in-8° (7 p.).

— Le premier instrument paléolithique rencontré *in situ* aux environs de Bruxelles, etc. 1904; extr. in-8° (8 p.).

— Les découvertes de Krapina (Croatie), etc. 1904; extr. in-8° (18 p.).

— Sur les gisements paléolithiques de loess éolien de l'Autriche-Hongrie. 1904; extr. in-8° (36 p.).

— Nouvelles trouvailles dans le Montien supérieur, etc. 1904; extr. in-8° (4 p.).

— Sur l'absence de faille dans la vallée de la Senne et sur quelques questions relatives à l'échelle stratigraphique du Paniselien. 1904; in-8° (5 p.).

— A propos du squelette humain de Galley-Hill (Kent). Bruxelles, 1904; extr. in-8° (30 p.).

Rutot (A.). Sur la cause de l'éclatement naturel du silex. Bruxelles, 1904; in-8° (22 p. et 2 pl.).

— Note préliminaire sur les nouvelles découvertes faites aux environs de Ressaix, près Binche. Bruxelles, 1904; extr. in-8° (8 p.).

— Sur quelques découvertes paléolithiques faites dans la vallée du Rhin. — Encore les pierres-figures. — Nouvelles d'Égypte. Bruxelles, 1904; extr. in-8° (15 p.).

— Essai d'évaluation de la durée des temps quaternaires. Bruxelles, 1904; extr. in-8° (11 p.).

— Sur la présence de l'assise de Herve dans le sous-sol de Bruxelles. — Sur l'âge de la glauconie de Lonzée. Bruxelles, 1905; extr. in-8° (12 p.).

— Découverte d'un ancien ouvrage en bois dans les travaux de creusement de la darse ouest du port de Zeebrugge. Bruxelles, 1905; extr. in-8° (4 p.).

— Les progrès nouveaux dans la connaissance des industries éolithiques, etc. Bruxelles, 1905; extr. in-8° (21 p.).

— La géologie de la vallée du Nil et les nouvelles découvertes éolithiques et paléolithiques qui ont été faites. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (3 p.).

— Géologie et préhistoire. — Essai de comparaison entre la série glaciaire du professeur A. Penck et les divisions du Tertiaire supérieur et du Quaternaire de la Belgique et du Nord de la France. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (43 p.).

— Éolithes et pseudo-éolithes. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (43 p.).

— Notions préliminaires sur le néolithique, etc. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (16 p.).

Godeaux (L.). Application des méthodes géométriques au tracé mécanique des courbes planes. Genève, 1906; extr. in-8° (4 p.).

Archives de biologie (par Éd. Van Beneden et Ch. Van Bambeke), tome XXII, fasc. 1, 1905.

De Wildeman (Em.). Leo Errera. Berlin, 1906; extr. in-8° (13 p., portrait).

Vandeveldé (A. J. J.). Ueber die Anwendung von biologischen Methoden zur Analyse von Nahrungsstoffen. Berlin, 1906; extr. in-8° (7 p.).

Félix (Jules). Les épidémies et les maladies contagieuses au XIX^e siècle. Conférences. Gand, 1905; pet. in-8° (303 p.).

État indépendant du Congo. Mission Émile Laurent, 1903-1904, fascicule 3.

Caisse générale d'épargne et de retraite. Compte rendu des opérations et de la situation de la Caisse, année 1905.

ALLEMAGNE.

Schumann (R.). Numerische Untersuchung über Polhöenschwankung und Aberrationskonstante. Kiel, 1906; in-4° (29 p., tableaux).

Martini et Chemnitz. Systematisches Conchylien-Cabinet von Martini und Chemnitz. Nuremberg, 1905; in-4° (12 p., portraits).

Riefler (Dr. S.). Projekt einer Uhrenanlage für die Kgl. belgische Sternwarte in Uccle. Munich, 1904; in-4° (27 p., fig.).

— Transmission téléphonique de l'heure et réglage à distance des horloges par l'électricité. Genève, 1906; in-8° (8 p.).

— Zeitübertragung durch das Telephon. Elektrische Ferneinstellung von Uhren. Berlin, 1906; in-8° (4 p., fig.).

BRUNSWICK. *Verein für Naturwissenschaft*. 14. Jahresbericht, 1903-1905.

ERLANGEN. *Physikalisch-medizinische Societät*. Sitzungsberichte, 1905.

AMÉRIQUE.

Sears (*John-Henry*). The physical geography, geology, mineralogy and paleontology of Essex County. Salem, 1905; in-4° (418 p.).

BALTIMORE. *Maryland geological Survey*. General reports, volume V, 1905.

CAMBRIDGE. *Harvard oriental series* (Charles Rockwell Lanman); vol. VII and VIII.

— *Museum of comparative Zoology*. Memoirs, vol. XXXIII, 1906; in-4°.

BERKELEY. *Preliminary report of the State earthquake investigation Commission*. Oakland, 1906; in-8° (20 p.).

WASHINGTON. *Smithsonian Institution*. Annual report of the National Museum. 1906.

— *U. S. Geological Survey*. Mineral resources, 1904.

— *Coast and geodetic Survey*. Report of the superintendent, 1904-1905; in-4°.

SANTIAGO DE CHILI. *Observatorio astronomico nacional*. Anuario, 1905.

—

ANGLETERRE.

Report of the 75th meeting of the British Association for the advancement of Science, 1905.

ÉDINBOURG. *Scottish national antarctic Expedition*. Report on the work of the Expedition (Will.-S. Bruce). 1904; in-8° (10 p., 6 pl. et 1 carte).

— Some meteorological results (C. Mossman). 1906; in-8° (27 p. et 3 pl.).

— The area of unknown antarctic regions compared with Australia, unknown arctic regions, and British Isles (W. Bruce). 1906; in-8° (2 p. et 1 pl.).

ADELAÏDE. *Observatory*. Observations, 1902-1903.

DUNEDIN. *Australian Association for the advancement of Science*. Report of the tenth meeting, 1904.

SYDNEY. *Royal Society of N. S. Wales*. Journal and proceedings, vol. XXXVIII, 1904.

FRANCE.

PARIS. *Observatoire*. Rapport annuel pour 1905, par Loewy.

Rivière (Émile). Sur l'emploi des Dentales aux temps préhistoriques comme ornement. Paris, 1905; extr. in-8° (8 p.).

— Mort de Lionel Bonnemère. Discours. Paris, 1905; extr. in-8° (3 p.).

PAYS DIVERS.

Palladino (Pietro). Fatti nuovi riguardanti il dislivello capillare. Sulla unità delle forze e della materia (Sunto). Rome, 1906; extr. in-4° (10 p.), avec une traduction française.

NAPLES. *R. Accademia di archeologia, lettere e belle arti*. Atti, volume XXIII, 1905; in-4°.

ATHÈNES. *Observatoire national*. Annales, tome IV, 1906; in-4°.

CHRISTIANIA. *Société des sciences*. Skrifter, 1905. Forhandling, 1905.

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1906. — N° 8

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 4 août 1906.

M. J.-B.-V. MASIVUS, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier EDM. MARCHAL, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. C. Le Paige, *vice-directeur* ; Éd. Van Beneden, C. Malaise, F. Plateau, Ch. Van Bambeke, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, M. Mourlon, P. De Heen, J. Deruyts, Léon Fredericq, A. Lancaster, A. Jorissen, A. Gravis, Aug. Lameere, *membres* ; F. Swarts, A. Demoulin et A. Rutot, *correspondants*.

MM. Henry, Francotte et Pelseneer, membres titulaires, ont excusé leur absence.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel donne lecture d'une lettre de M. Joseph De Tilly, capitaine commandant au régiment des grenadiers, annonçant la mort de son père, M. le lieutenant général Joseph De Tilly, décédé à Schaerbeek le 4 août, c'est-à-dire le matin de la séance actuelle.

M. le lieutenant général De Tilly était le doyen d'ancienneté des membres de la Section des sciences mathématiques et physiques ; il avait été élu le 16 décembre 1878.

M. le directeur Masius, en rendant, selon l'usage, à la mémoire du général De Tilly le solennel hommage académique, rappelle que le bien-aimé confrère s'était fait aimer et estimer tout autant par sa haute droiture de caractère et ses qualités de cœur que pour la part assidue qu'il prenait depuis quarante années aux travaux de la Classe ; il aida puissamment à faire connaître à l'étranger la science belge.

M. Mansion sera prié de bien vouloir être l'organe des sentiments de l'Académie lors des funérailles, qui auront lieu le mardi 7 août, à 11 heures du matin, à Schaerbeek.

M. le Secrétaire perpétuel écrira à la famille pour lui dire combien la Classe a été sensible à l'annonce de la mort du général De Tilly.

La Classe, en signe de deuil, décide que la séance sera considérée comme levée après la lecture de la correspondance et l'expédition des affaires courantes, c'est-à-dire, la publication des pièces dont l'impression ne peut être retardée.

— M. Francotte, dans une lettre, datée de Roscoff, pour excuser son absence, ajoute :

« En raison de l'intérêt que l'Académie porte au développement des stations maritimes, je crois utile de vous faire connaître, Monsieur le Secrétaire perpétuel, qu'on vient d'inaugurer dans la grande salle des aquariums du laboratoire de Roscoff, une plaque de marbre destinée à rappeler les noms des bienfaiteurs de cet établissement : le principal donateur est M. Jean Chalon, de Namur, qui est inscrit pour la somme de 50,000 francs.

« M. Chalon est ce savant modeste qui, avec un dévouement sans borne et avec un désintéressement louable, a consacré toute sa vie à l'étude de la botanique. Ses ouvrages et ses travaux sont très appréciés à l'étranger. C'est, en outre, un littérateur qui n'est pas dépourvu de mérite. »

— Hommages d'ouvrages :

1° *Recueil de l'Institut botanique* (Université de Bruxelles) : tome I, avec cinq planches, publié par L. Errera (Glycogène, amidon et autres réserves non azotées); tome VI (27 figures dans le texte et 25 planches), publié par Jean Massart. Bruxelles, 1906; 2 vol. gr. in-8° (ces deux volumes sont présentés avec une note pour le *Bulletin*);

2° *Dessins relatifs au glycogène et au paraglycogène, faits par L. Errera* (offerts par M^{me} veuve Léo Errera);

3° *Le Service géologique. Son but, son organisation, ses résultats. — Compte rendu de l'excursion géologique aux environs de Bruxelles, dans la région faillée de Forest-Uccle, le dimanche 20 mai 1905. — Résultats scientifiques de la rupture d'une digue de l'Escaut, près de Thielrode*; par Michel Mourlon;

4° *Recherches physiologiques sur l'amidon chez les Bryophytes*; par MM. Marchal, père et fils;

5° *Fossiles de Patagonie. Étude sur une portion du monde antarctique*; par Albert Gaudry, associé.

— M. Charles Lagrange demande le dépôt dans les archives de l'Académie d'un billet cacheté portant le timbre de la poste de Watermael-Boitsfort, le 23 juillet 1906. — Accepté.

— L'Institut vénitien des sciences, des lettres et des arts envoie le programme de ses concours pour les années 1906 et 1909.

— Travaux renvoyés à l'examen de commissaires :

1° a) *Sur un complexe du quatrième ordre*; b) *Sur les complexes de Grassmann du sixième ordre et de la sixième classe*; par L. Godeaux, étudiant à Morlanwelz. — Commissaire : M. Neuberg;

2° *Sur une nouvelle méthode de préparation de quelques éthers simples*; par Th. Van Hove, de l'Université de Gand. — Commissaires : MM. Henry et Swarts.

NOTE BIBLIOGRAPHIQUE.

Recueil de l'Institut botanique (Université de Bruxelles) : tome I, publié par L. ERRERA (Glycogène, amidon et autres réserves non azotées; 5 planches); tome VI, publié par JEAN MASSART (27 figures dans le texte et 23 planches). Bruxelles, 1906.

M. Jean Massart fait hommage à la Classe des deux premiers volumes parus (les tomes I et VI) du *Recueil des travaux de l'Institut de botanique* qu'il dirige et qui a été

fondé en 1902 par Léo Errera, de regrettée mémoire.

Ces deux volumes, les seuls qui ont pu être imprimés actuellement, renferment toute la série des travaux de Léo Errera. M. Massart y a joint ses travaux personnels ainsi que les travaux de ses collaborateurs : Émile Laurent, G. Clautriau, Norbert Enschedé, Ph. Molle, Joséphine Wéry, Fr. Van Rijsselberghe, Albert Jacquemin, Marie Maltaux. Ces communications, dont la plus grande partie a déjà paru dans les Recueils académiques, sont toutes à l'éloge de l'éminent fondateur et de l'Institution qu'il a créée de ses deniers personnels et dont il a assuré l'existence.

M. Massart a aussi joint au tome I les plans de l'Institut ainsi que le portrait en photogravure de Léo Errera.

Chevalier EDM. MARCHAL.

CONCOURS ANNUEL DE 1906.

La Classe a reçu trois manuscrits en réponse aux questions suivantes :

SCIENCES NATURELLES.

TROISIÈME QUESTION.

On demande des recherches nouvelles sur le rôle de la pression osmotique dans les phénomènes de la vie animale.

Un mémoire portant la devise : *Expérimenter et conclure* (72 pages).

Commissaires : MM. Fredericq, Vanlair et Van der Mensbrugghe.

CINQUIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur les ferments solubles du lait.

Deux mémoires : un de 54 pages, avec la devise : *L'eau suit la pente*; l'autre de 45 pages, ayant pour devise : *Le lait de la mère appartient à l'enfant.*

[] Commissaires : MM. Fredericq, Jorissen et Henry.

RAPPORTS.

Conformément à l'avis de M. Jorissen, le *Bulletin* renfermera un travail *Sur la présence de l'acide cyanhydrique dans les eaux distillées de quelques végétaux croissant en Belgique*; par P. Fitschy, de l'Institut pharmaceutique de l'Université de Liège.

Sur la chaleur de formation de quelques composés organiques fluorés; par F. Swarts.

Rapport de M. W. Spring, premier commissaire.

« M. Swarts a déterminé les *constantes thermiques* d'un certain nombre de composés organiques fluorés, en vue de comparer l'affinité du fluor pour le carbone avec celle des autres halogènes.

Il est superflu de faire connaître, même en résumé, la méthode suivie par l'auteur dans son travail, pour arriver à une exactitude aussi grande que possible. L'Académie

connaît, de longue date, le soin que met M. Swarts dans ses travaux; je me bornerai donc à signaler les résultats généraux acquis.

La substitution directe d'un atome d'hydrogène par le fluor serait accompagnée d'un dégagement de chaleur d'environ 58.5 calories. Cette quantité énorme explique, à suffisance, la violence de la réaction du fluor avec les corps carbonés, ainsi que la destruction de ceux-ci par suite de l'élévation locale de la température pendant la réaction.

L'affinité du fluor pour le carbone paraît affaiblie par la présence de l'oxygène dans la molécule, mais la présence du fluor ne diminue pas l'action thermique qui accompagne l'entrée d'un second atome dans la molécule.

Enfin, le remplacement de l'hydrogène basique d'un acide par un groupe *alkyle* paraît sans influence sur l'affinité du fluor pour le carbone.

J'ai l'honneur de proposer à la Classe l'insertion du travail de M. Swarts dans le *Bulletin* de la séance. »

Cette proposition, approuvée par M. Henry, second commissaire, est adoptée par la Classe.

Sur le sac embryonnaire de Phaseolus vulgaris ;
par C. De Bruyne.

Premier rapport de M. Gravis, premier commissaire.

« La graine du *Phaseolus vulgaris* est exalbuminée. Jusqu'ici, on a admis que son albumen, très rudimentaire au début, disparaissait sans s'organiser en tissu cel-

lulaire. M. le Prof^r C. De Bruyne, ayant étudié très minutieusement le contenu du sac embryonnaire du Haricot, signale à l'Académie plusieurs faits nouveaux qu'il a observés au cours du développement de cette graine.

L'albumen du Haricot apparaît peu de temps après la fécondation, sous l'aspect d'une couche protoplasmique multinucléée comparable à une sorte de plasmode. Bientôt après, des limites cellulaires se dessinent nettement dans la partie de ce plasmode qui avoisine l'embryon, tandis que la délimitation des cellules est beaucoup moins prononcée ailleurs. Cette différenciation s'accroissant davantage, il devient possible, à un stade plus avancé, de reconnaître deux régions dans l'albumen en voie de formation : l'une, entourant l'embryon comme d'un capuchon, constitue la *cavité embryonnaire* ; l'autre, emprisonnant seulement du liquide, forme la *cavité nutritive*.

L'auteur établit d'abord que ces deux cavités n'ont rien de commun avec l'étranglement du sac embryonnaire qui a été observé par plusieurs botanistes dans diverses familles de plantes.

La constitution anatomique des parois des deux cavités dont il s'agit a fourni à M. De Bruyne l'objet principal de son travail. Ces parois dérivent de l'albumen de la manière suivante. A un certain stade du développement, les cellules de l'albumen sont le siège de nombreuses divisions mitotiques. Cette multiplication cellulaire détermine l'extension du tissu, mais n'augmente guère son épaisseur, qui ne comprend qu'un petit nombre de cellules. Les éléments les plus rapprochés de l'embryon s'aplatissent et forment une membrane qui limite la

cavité embryonnaire. Les éléments les plus éloignés de l'embryon, au contraire, se fusionnent en une couche semi-fluide qui environne la cavité nutritive.

Une mince membrane rattachée à un renflement annulaire de l'albumen sépare l'une de l'autre les deux cavités dont les dimensions respectives se modifient avec l'âge de la graine. Au début, la cavité embryonnaire est la plus petite ; elle se dilate à mesure de l'accroissement de l'embryon et refoule la cavité nutritive, qui diminue progressivement de volume.

L'auteur cherche enfin quelle interprétation physiologique il convient de donner de ces phénomènes. Il pense que l'albumen du Haricot est une sorte de tissu générateur dont les cellules nouvellement formées subissent une évolution différente selon qu'elles sont dirigées vers l'une ou l'autre des deux cavités susmentionnées. Celles qui délimitent la cavité embryonnaire se transforment en squames et donnent naissance, autour de l'embryon, à une membrane protectrice. D'autre part, les cellules qui bordent la cavité nutritive subissent des modifications de nature régressive : elles se vacuolisent, se fusionnent et finalement se liquéfient en se mêlant au contenu fluide de la cavité nutritive.

Les faits décrits par M. De Bruyne me semblent corroborer pleinement ce que nous savons d'une façon générale de l'albumen des graines dites exalbuminées. Dans ces graines, en effet, l'albumen commence à se former peu de temps après la fécondation, se développe tantôt plus, tantôt moins, puis se résorbe en grande partie ou totalement. Le Haricot ne paraît pas faire exception à cette loi. Les observations de M. De Bruyne établissent que l'albumen du *Phaseolus* se développe plus qu'on ne le croyait, mais qu'il ne tarde pas à se dégrader.

La « dégénérescence progressive » par vacuolisation, fusionnement et liquéfaction des cellules autour de la cavité nutritive, me semble être le processus habituel de la résorption de l'albumen. Quant à la membrane constituée par des cellules plates, elle résulte vraisemblablement des conditions particulières dans lesquelles se produit le phénomène de la régression cellulaire autour de l'embryon. Au contact d'un corps qui augmente de volume, une pression mécanique considérable s'exerce fatalement sur les éléments peu résistants du voisinage et doit provoquer un aplatissement d'autant plus facile que le protoplasme de ces éléments est appauvri et que leurs parois sont très peu consistantes. L'ensemble des cellules de l'albumen ainsi transformées à la surface de l'embryon ne me paraît pas mériter le nom de « membrane protectrice ». C'est une couche de cellules mortes et, semble-t-il, rien de plus qu'un résidu.

Les remarques qui précèdent restreignent peut-être la signification physiologique des faits observés par M. De Bruyne, mais ne visent pas ces faits eux-mêmes. Je regrette cependant que l'auteur ne nous ait pas dit comment prend naissance la mince membrane qui sépare la cavité embryonnaire de la cavité nutritive, ni quelle est l'évolution dernière de l'albumen vers l'époque de la maturité de la graine. Ce sont là des choses importantes à connaître tant au point de vue morphologique qu'au point de vue de l'interprétation physiologique.

J'ai l'honneur de proposer à la Classe des sciences l'impression du mémoire de M. De Bruyne dans le *Bulletin*, avec les quelques figures qui l'accompagnent. »

Premier rapport de M. Massart, second commissaire.

« Je partage l'avis de mon savant collègue M. Gravis, au sujet de l'explication des phénomènes observés par l'auteur. Je propose volontiers l'impression du mémoire ; toutefois, je me demande si l'auteur ne pourrait pas essayer de rendre plus clair l'exposé des faits, d'ailleurs compliqués, qu'il a étudiés. »

La Classe a adopté la proposition de M. Massart de renvoyer à M. De Bruyne son manuscrit, proposition à laquelle s'est rallié M. Gravis.

Deuxième rapport de M. Gravis.

« Conformément à la décision de la Classe, le mémoire intitulé : *Sur le sac embryonnaire de Phaseolus* a été remis à son auteur pour que le texte en soit révisé. Cette condition ayant été remplie, je pense que le travail de M. C. De Bruyne peut être imprimé dans le *Bulletin* avec les deux planches qui l'accompagnent.

Toutefois, je déclare laisser à l'auteur toute la responsabilité de l'énoncé des faits qu'il croit nouveaux et surtout de l'interprétation physiologique qu'il en donne. »

M. Massart, second commissaire, déclarant se rallier au deuxième rapport de M. Gravis, la Classe décide l'impression au *Bulletin* du travail de M. De Bruyne, avec les deux planches.

Deux Trématodes nouveaux pour la faune belge ;
par Victor Willem.

Rapport de M. Plateau, premier commissaire.

« M. Willem consigne dans son travail les observations qu'il a faites sur deux Trématodes rares non encore signalés en Belgique et qu'il a eu l'occasion de recueillir lors des exercices pratiques de zoologie et d'anatomie comparée effectués à l'Université de Gand.

L'un, *Acanthocotyle branchialis*, probablement une espèce nouvelle appartenant à un genre dont on ne connaissait, jusqu'à présent, que des formes méditerranéennes, a été trouvé dans le mucus des chambres branchiales d'une Raie bouclée pêchée sur la côte belge.

Le second Trématode dont nous parle l'auteur est le *Distomum turgidum* Brandes, parasite de la Grenouille verte. Il n'avait été signalé, jusqu'au moment actuel, que chez des Grenouilles des environs de Leipzig et de Königsberg. Les rapports entre le parasite et son hôte sont fort curieux, le Distome adulte se logeant dans un kyste faisant saillie à la surface extérieure du duodénum de la Grenouille et communiquant avec la cavité intestinale.

M. Willem décrit un certain nombre de détails anatomiques intéressants.

La notice est accompagnée d'une planche fort bien dessinée.

J'ai l'honneur de proposer à la Classe des sciences de décider la publication de ce travail et de la planche dans le *Bulletin*. »

M. Van Beneden, second commissaire, déclare se rallier aux conclusions du rapport de son savant confrère, M. Plateau.

La Classe adopte ces conclusions.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Sur l'addition de l'acide hypochloreux (HO)Cl aux composés à soudure éthylénique; par Louis Henry, membre de l'Académie.

Transformant les composés à soudure éthylénique $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}} = \overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$ en alcool et éther chlorhydrique $(\text{HO})\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}} - \overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{Cl}$, l'acide hypochloreux HO-Cl constitue un des systèmes additionnels aux composés non saturés des plus intéressants. C'est à Carius que revient le mérite de son introduction dans la pratique expérimentale : en 1862, il fit connaître le produit de sa combinaison à l'éthylène $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$, c'est-à-dire la *mono-chlorhydrine éthylénique* (*). Il est regrettable que ce réactif important soit encore relativement malaisé à préparer. Cette circonstance, jointe à son instabilité relative et à la complication des manipulations qu'exigent l'extraction et la purification des produits qu'il détermine, explique l'emploi restreint que l'on en a fait jusqu'ici.

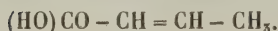
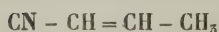
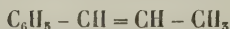
Quoi qu'il en soit, l'acide hypochloreux a été mis en

(*) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXXIV, p. 205, et t. CXXVI, p. 195.

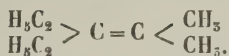
usage, depuis Carius, par divers chimistes tant du nouveau que de l'ancien monde. Je l'ai employé moi-même à diverses reprises et non sans succès. La nature des *chlorhydrines-alcools* qu'il détermine a fait l'objet depuis une trentaine d'années d'une controverse intermittente, réveillée dans ces derniers temps par des chimistes américains. Mon intention n'est pas d'en faire ici l'exposé, qui m'entraînerait à de longs développements auxquels je n'ai pas le temps de me livrer; ces faits me paraissent d'ailleurs suffisamment connus des chimistes que ces recherches intéressent spécialement. Mais il m'a paru qu'il ne serait pas inutile de rappeler la part que j'ai prise à ce débat, afin de préciser l'état où en est la question en ce moment.

Il s'agissait et il s'agit encore de savoir comment se répartissent les radicaux -OH et Cl dans le système éthylénique $\overset{\cdot}{\text{C}} = \overset{\cdot}{\text{C}}$ alors que celui-ci n'est pas constitué de deux moitiés symétriques ou plutôt identiques, comme dans l'éthylène lui-même $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$, ou bien, quand cette identité de composition existe, alors que tout n'est pas identique de part et d'autre de ce système, dans la molécule totale, circonstance qui se présente dans des composés du genre que voici :

a) *Système - CH = CH -, bi-substitué symétrique.*



b) *Système* $> \text{C} = \text{C} <$, *tétra-substitué symétrique*.



En ce qui concerne les composés à soudure éthylénique *dissymétriques*, les divers cas qui se présentent, rapportés aux dérivés de méthylation qui sont les plus simples, sont les suivants :

a) *Dérivé mono-méthylé* $\text{H}_5\text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$, propylène.

b) *Dérivé bi-méthylé* $\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C} \\ \text{H}_5\text{C} \end{array} > \text{C} = \text{CH}_2$, isobutylène.

c) *Dérivé tri-méthylé* $\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C} \\ \text{H}_5\text{C} \end{array} > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$, amylène ordinaire. Éb. $37^\circ\text{--}38^\circ$.

Les recherches qui m'ont occupé sur cet objet sont anciennes, puisqu'elles remontent à une trentaine d'années. Elles concernent exclusivement les deux premiers systèmes - $\text{CH} = \text{CH}_2$ et $> \text{C} = \text{CH}_2$, le troisième n'étant guère abordable à cette époque, où ses représentants n'étaient pas ou peu connus d'une manière certaine.

A. — *Système* - $\text{HC} = \text{CH}_2$.

1° PROPYLÈNE.

Chlorhydrine propylénique hypochloreuse $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})\text{Cl}$.

Au cours de recherches sur quelques hydrocarbures de la série C_nH_{2n} , Butlerow fut amené, en 1867, pour déterminer la structure du *propylène* C_3H_6 , à combiner cet hydrocarbure avec l'acide hypochloreux. On ne trouve pas dans son mémoire (*) la description de la chlorhy-

(*) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXLV, pp. 279 et suiv.

drine qu'il a ainsi obtenue, soit avec le propylène dérivé de l'iodure d'allyle, soit avec le même gaz, produit de la décomposition de l'alcool amylique de fermentation. Il s'est borné à la réduire par l'amalgame sodique, en présence de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique; il recueillit ainsi un alcool bouillant de 80° à 90° qui, soumis à l'oxydation par le mélange chromique, fournit de l'acétone (éb. vers 60°) combinable au bisulfite sodique et donnant elle-même, par une oxydation ultérieure, de l'acide acétique. Cet alcool était évidemment de l'*alcool iso-propylique* $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$.

Cette question fut reprise et étudiée à nouveau quelques années plus tard par un des élèves de Butlerow. Le mémoire de celui-ci, M. Markownikoff, parut en 1870 (*).

Markownikoff identifia cette chlorhydrine, dont il fixa le point d'ébullition à 127°, avec celle d'Oser (**) qui résulte de la combinaison de l'acide HCl avec l'oxyde de propylène $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2$. Oxydée par le mélange chro-

O

mique, elle lui fournit un composé à odeur piquante, bouillant vers 118°, qu'il prétendit être de l'*acétone monochlorée* $\text{ClCH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$. Cela étant, Markownikoff attribua à cette chlorhydrine propylénique, hypochloreuse par son origine, la formule $\text{H}_3\text{C} - \text{CH} - (\text{OH}) - \text{CH}_2\text{Cl}$, qui en fait l'*alcool isopropylique monochloré*; cette formule indique suffisamment comment s'étaient placés les radicaux $-\text{OH}$ et Cl dans le système non saturé $-\text{HC} = \text{CH}_2$ du propylène C_3H_6 .

Je m'occupai peu après des produits d'addition de

(*) *Liebig's Annalen*, t. CLIII, pp. 251 et suiv.

(**) *Id.*, 1 Supplement Band, p. 253 (année 1861).

l'acide hypochloreux aux *dérivés allyliques*, $C_5H_5.X$, de divers genres (*). Les *dérivés allyliques* sont, comme l'on sait et comme on le savait déjà alors, les *dérivés primaires* du propylène, comme l'exprime la formule $H_2C = CH - CH_2X$. Je constatai qu'en s'ajoutant à l'acide hypochloreux $(HO)Cl$, ces *dérivés allyliques* $C_5H_5.X$ se transforment sans exception en *chlorhydrines glycériques* $C_5H_5.X(OH).Cl$, lesquelles sont susceptibles de se transformer à leur tour, par oxydation à l'aide de l'acide azotique, en des *acides chloropropioniques*. Je réalisai notamment l'oxydation de la *dichlorhydrine* $C_5H_5.Cl(OH)Cl$, produit de l'addition de $(HO)Cl$ au chlorure d'allyle $H_2C = CH - CH_2Cl$, opération qui me fournit, dans des conditions avantageuses, de l'*acide bi-chloropropionique* $ClH_2C - CHCl - CO(OH)$. Un peu plus tard fut réalisée par un de mes élèves, M. U. Waregy-Massalski, l'oxydation, dans les mêmes conditions, de deux *chlorobromhydrines* $C_5H_5.Cl.Br.OH$, l'une provenant de l'addition de l'acide *hypochloreux* $HO.Cl$ au *bromure d'allyle* $H_2C = CH - CH_2Br$, l'autre de l'addition de l'acide *hypobromeux* au chlorure d'allyle $H_2C = CH - CH_2Cl$. Il en résulte les deux *acides chloro-bromo-propioniques* isomères, à savoir pour la première $BrCH_2 - CHCl - CO(OH)$ et pour la seconde $ClCH_2 - CHBr - CO(OH)$ (**).

(*) Voir mon mémoire, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (3^e série), t. XXXVI, p. 357, avril 1874.

(**) Voir au sujet de ces composés :

a) Outre ma note citée plus haut, celle intitulée : *Sur les produits d'addition des composés allyliques à l'acide hypobromeux*. (Id., p. 521.)

b) La dissertation de M. Massalski : *Recherches sur les acides chloro-bromo-propioniques glycériques* $C_2H_5ClBr - CO(OH)$. Louvain, 1875.

Je tiens à ajouter que si ces oxydations nitriques donnent un rendement en acides relativement avantageux, ce rendement n'est pas et même est loin d'être *intégral*. Je ne vais pas plus loin que la constatation de ce déficit dont on devine les raisons multiples. Quoiqu'il en soit, j'étais en droit d'en conclure que lors de l'addition de l'acide hypochloreux $\text{HO}.\text{Cl}$ (*) aux dérivés allyliques $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{X}$, du chlore se fixe sur le composant $= \text{CH}$, le moins hydrogéné, et de l'hydroxyle HO - sur le composant $= \text{CH}_2$, le plus hydrogéné du système éthylénique. Si j'ajoutais qu'une *notable* quantité de chlore et une *notable* quantité d'hydroxyle se fixent de cette manière dans la molécule totale, je resterais encore dans la rigoureuse vérité du fait expérimental; mais j'en sortirais si j'essayais de préciser dans quelle mesure se fait l'addition de ces deux radicaux Cl et $-\text{OH}$ vis-à-vis des groupements $\text{HC} =$ et $\text{H}_2\text{C} =$. Elle peut être unique, chaque radical manifestant une préférence *exclusive* pour l'un des composants hydrocarbonés non saturés; mais aussi elle peut être *double* et s'exercer, pour chacun de ces radicaux, en une mesure égale ou diverse, vis-à-vis de ces composants hydrocarbonés.

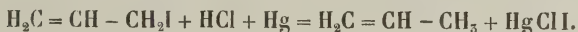
Les faits constatés ne m'autorisaient pas à résoudre ces questions. Je le fis toutefois, implicitement dans ma pensée, mais non explicitement dans son expression, et il n'en pouvait pas être autrement, vu la différence radicale que je constatais entre l'oxydation des produits d'addition de l'acide hypochloreux au propylène $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$ selon Markownikoff et au chlorure d'allyle

(*) Et ce que je dis de l'acide $(\text{HO})\text{Cl}$, s'applique évidemment aussi à l'acide $(\text{HO})\text{Br}$, dans une mesure que je ne puis pas déterminer.

$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{ Cl}$, à la suite de mes expériences personnelles.

C'est ainsi que je fus amené à cette époque, en 1873 et dans les années suivantes, à reprendre l'étude de la *chlorhydrine propylénique hypochloreuse* ($\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$) + (HO) Cl.

Quarante-trois litres de gaz propylène furent transformés en cette chlorhydrine. Ce gaz provenait de l'iodure d'allyle $\text{C}_3\text{H}_5 - \text{I}$, selon la méthode si commode indiquée par Berthelot, réaction de l'acide chlorhydrique aqueux sur cet éther en présence du mercure (*)



La chlorhydrine obtenue présentait tous les caractères assignés à ce produit par Markownikoff. Elle bouillait à 127°-128° sous la pression ordinaire; à 11°, elle avait pour densité 1.095. 22 grammes en furent oxydés par l'acide azotique (**).

J'obtins ainsi une certaine quantité d'*acide chloropropionique* $\alpha \text{CH}_3.\text{CHCl} - \text{CO}(\text{OH})$, identique à celui obtenu précédemment, en 1868, dans l'action de PCl_3 sur l'acide lactique ordinaire (***) par Buchanan. C'était un liquide

(*) J'ai employé pour cette opération environ 500 grammes d'iodure d'allyle. La distillation du liquide restant m'a fourni environ 50 grammes de chlorure $\text{C}_3\text{H}_5 - \text{Cl}$.

Berthelot signale déjà, dans son mémoire, la formation d'un composé allylique dont la vapeur souille le propylène, mais il n'en indique pas la nature (1).

(**) Voir pour les détails de sa préparation et de son oxydation par l'acide nitrique, ma note des *Comptes rendus*, t. LXXIX, p. 1259. (Novembre 1874.)

(***) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXLVIII, p. 149.

(1) BERTHELOT, *Les carbures d'hydrogène*, t. II, pp. 367 et suiv.

incolore, épais et visqueux, ayant pour densité 1.26 à 15° et bouillant, sous la pression ordinaire, sans décomposition, à 180°-185°. Sa densité de vapeur, prise dans l'appareil de Hofmann, à la température d'ébullition de l'aniline, fut trouvée égale à 5.64, la densité calculée étant 5.74. On y trouva 52.87 et 53.08 % de chlore, alors que la formule $C_5H_5ClO_2$ en demande 52.72 (*).

Ce fait *positif* a, dans sa précision, une valeur démonstrative qu'aucun fait *négatif* contraire ne peut détruire. La portée ne m'en échappa pas, mais j'eus à cette époque le tort de l'exagérer.

Je me crus en droit de conclure que le propylène se comporte avec l'acide hypochloreux comme les dérivés allyliques en général, en donnant exclusivement une chlorhydrine alcool *primaire* répondant à la formule $CH_3 - CHCl - CH_2(OH)$.

Cela étant, le produit d'oxydation, ajoutai-je, obtenu par M. Markownikoff était, non pas de l'*acétone monochlorée*, mais bien de l'*aldéhyde propionique monochlorée* $H_3C - CHCl - CH = O$, composé nouveau qui devait prendre rang parmi les dérivés tri-carbonés (**).

Ces conclusions n'étaient évidemment pas de nature à plaire à M. Markownikoff, et il s'efforça de les mettre à néant dans une série de trois communications insérées dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences de France* (***), sous le titre : *Sur les lois qui régissent les*

(*) Pour donner à ces chiffres toute leur valeur démonstrative, il faut rappeler que l'acide mono-chloro-acétique est un solide cristallisable, fusible à 62°, qu'il a pour densité de vapeur 3.26 et qu'il renferme 37.55 % de chlore.

(**) Voir la notice citée plus haut, *Comptes rendus*, p. 1261.

(***) Voir les numéros du 18 et du 26 octobre, et du 2 novembre 1875, tome LXXXI, pp. 668, 728 et 776.

réactions de l'addition directe. Je ne m'en occuperai ici qu'en ce qui concerne l'acide hypochloreux et son addition au propylène.

Laissant de côté l'oxydation nitrique et la formation dans ces conditions de l'acide chloro-propionique, Markownikoff refit, sur une plus grande échelle et avec un soin minutieux, son expérience primitive de l'oxydation de la mono-chlorhydrine propylénique d'origine hypochloreuse, par le *mélange chromique*, et il affirma à nouveau que le produit bouillant vers 120° qu'il obtenait était bien, à la suite de ses constatations expérimentales, de l'*acétone monochlorée* $\text{H}_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{Cl}$ et non de l'aldéhyde propionique monochlorée. Il constata encore que dans le liquide aqueux provenant de cette oxydation, il se trouve de l'acide acétique et peut-être, dit-il, de l'acide formique.

« Il est évident, dit Markownikoff, que l'oxydation de
 » la chlorhydrine propylénique s'accomplit de la manière
 » suivante : une partie de la chlorhydrine se convertit
 » en acétone monochlorée $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ et l'autre reste inat-
 » taquée tandis que $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ s'oxyde particulièrement
 » en acide carbonique, acide acétique, acide formique.
 » Les résultats de l'étude des produits d'oxydation de
 » $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$ sont entièrement conformes à cette manière
 » de voir. J'ai employé pour cette oxydation 4 grammes
 » du corps bouillant de 120°5 à 121°5. Dans l'hypothèse
 » où le corps en question serait de l'aldéhyde propylique
 » monochlorée, 3 grammes d'anhydride chromique suffi-
 » raient pour le transformer complètement en un acide
 » correspondant. Or, pour effectuer cette oxydation, il a
 » fallu employer non pas 3 grammes, mais près de
 » 8 grammes d'anhydride chromique. Pendant tout le

» temps de l'oxydation, il s'est dégagé de l'acide carbo-
 » nique, et lorsque la couche huileuse eut entièrement
 » disparu, on n'a pu constater dans le liquide passé à la
 » distillation que de l'acide acétique et de l'acide chlor-
 » hydrique ; saturé par le carbonate de baryte, ce liquide
 » a fourni une solution barytique qui est restée neutre
 » à l'ébullition, preuve qu'elle ne renfermait pas de
 » mono-chloropropionate de baryte. Transformé en sel
 » d'argent, le sel de baryum dissous a fourni de l'acétate
 » et du chlorure.

» Ces résultats ne permettent pas d'envisager la chlor-
 » hydrine propylénique, poursuit Markownikoff, comme
 » un alcool primaire $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_2(\text{OH})$ se transfor-
 » mant, sous l'action d'agents oxydants, d'abord en
 » aldéhyde chloropropionique $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CHO}$, puis
 » en acide chloropropionique $\text{CH}_3 - \text{CHCl} \cdot \text{CO}(\text{OH})$ (*). »

Je répondis au mémoire de Markownikoff par deux notes insérées dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences de France*, notes intitulées : *Sur la constitution des mono-chlorhydrines propyléniques et la loi d'addition de l'acide hypochloreux* (**).

Observant que le fait péremptoire de la production de l'acide chloropropionique n'avait pas convaincu mon savant contradicteur, je faisais remarquer que s'il n'avait pas obtenu ce composé, c'est qu'il avait réalisé l'oxydation de la chlorhydrine propylénique en question dans d'autres circonstances que celles où je m'étais placé. Je constatais que l'acide chloropropionique, soumis à l'action oxydante

(*) Voir la dernière note indiquée, pp 778 et 779.

(**) Séances du 29 mai et du 12 juin 1876, tome LXXXII, pp. 1266 et 1390.

du mélange chromique, fournissait de l'acide acétique. Je constatais encore que la chlorhydrine propylénique, alcool secondaire $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{Cl}$, produit de l'hydratation du chlorure d'allyle par l'acide sulfurique ou de la fixation de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de propylène $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2$, fournissait, de même que



l'acétone mono-chlorée elle-même, des produits différents à l'oxydation suivant la nature de l'agent employé, avec le mélange chromique de l'acide acétique, avec l'acide azotique, au contraire, de l'acide mono-chloro-acétique. J'ajoutais encore que dans ces oxydations nitriques, il se forme régulièrement de l'acide oxalique.

En ce qui concerne la nature de la chlorhydrine propylénique et de son produit immédiat d'oxydation, je maintiens mon opinion primitive et, rappelant les faits constatés au sujet des composés allyliques, j'ajoutais sous forme de conclusion générale :

« Lors de l'addition de l'acide hypochloreux à un » composé non saturé renfermant le système $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} -$, » l'hydroxyle se fixe sur le chaînon carboné le plus » riche en hydrogène et le chlore sur le chaînon carboné » le moins riche en cet élément (*). »

Ce débat se clôtura ainsi provisoirement, chacun persistant dans son appréciation primitive. Je n'éprouve aucun embarras à dire ce que j'en pense aujourd'hui.

Comme il arrive fréquemment dans des controverses de ce genre, la vérité complète n'était d'aucun côté, et de chaque côté elle existait en une certaine mesure.

(*) Note citée, p. 1391.

Entre les faits constatés par Markownikoff et ceux constatés par moi, il n'existe aucune contradiction réelle, puisque si le composé auquel ils se rattachent est le même, ils ont une origine différente. Si entre l'opinion de Markownikoff et la mienne, quant à la localisation des radicaux HO - et Cl de l'acide hypochloreux, dans le système $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}$ du propylène, il y a contradiction, c'est que l'une et l'autre dépasse le fait expérimental qui lui sert de base. Il faut admettre d'une part que le composé de Markownikoff bouillant vers 120° , produit de l'oxydation de la chlorhydrine propylénique hypochloreuse par le mélange chromique, est bien de l'acétone monochlorée $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2\text{Cl}$. Mais il faut admettre en même temps que le produit d'oxydation de cette même chlorhydrine par l'acide azotique est bien aussi de l'acide α chloropropionique $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CO}(\text{OH})$.

L'acétone monochlorée caractérise une chlorhydrine alcool *secondaire* $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$; l'acide α *chloropropionique*, une chlorhydrine alcool *primaire* $\text{H}_3\text{C} - \text{CHCl} - \text{CH}_2(\text{OH})$. La conséquence légitime à tirer immédiatement du rapprochement de ces faits, c'est que la chlorhydrine propylénique hypochloreuse n'est pas un produit homogène, qu'elle est constituée par le mélange des deux chlorhydrines isomères, l'une alcool *secondaire* et l'autre alcool *primaire* (*).

(*) L'acide *acrylique* $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CO}(\text{OH})$ est aussi un dérivé propylénique, comme l'exprime fidèlement sa formule représentative.

En 1879 et en 1880, son produit d'addition à l'acide hypochloreux $(\text{HO})\text{Cl}$, l'acide *chlorolactique* $\text{C}_2\text{H}_5\text{.}(\text{OH})\text{.Cl} - \text{CO}(\text{OH})$, a été l'objet d'une étude approfondie de la part de MM. E. Erlenmeyer et P. Melikoff. Melikoff avait d'abord prétendu que ce produit d'addition était constitué par un corps unique, l'acide α *chloro-lactique* $(\text{HO})\text{CH}_2 - \text{CHCl}$

Et en ce qui concerne l'addition de l'acide hypochloreux, il faut admettre que les radicaux HO - et Cl qui le constituent ne manifestent pas, pour les composants $H_2C =$ et $= CH$ du système non saturé du propylène, une préférence de combinaison exclusive, comme l'impliquent la proposition de Markownikoff et la mienne; ils se fixent chacun à la fois et simultanément sur chacun de ces composants $= CH_2$ et $= CH$ (*).

Mais dans quelle mesure se fait ce partage simultané?

Le silence se fit sur cette question du propylène jusqu'en 1899. En cette année (**) parut un mémoire d'un chimiste américain, M. Arthur Michaël, intitulé : *Ueber einige Gesetze und deren Anwendung in der organische Chemie*. Au milieu de diverses autres questions, l'auteur traitait à son tour celle de la fixation de l'acide hypochloreux sur le propylène. Ayant étudié surtout, à un nouveau point de vue (***), le produit d'oxydation de la chlorhydrine propylénique hypochloreuse par le mélange chromique, il le regardait aussi comme de l'acétone monochlorée et se rangeait à l'avis de Markownikoff, en ce qui concerne la fixation de l'acide hypochloreux.

Ce travail n'a pas changé ma manière de voir.

Si M. Michaël n'a pas trouvé, ou n'a trouvé qu'une

— CO (OH). Il a reconnu plus tard qu'il renfermait en outre de l'acide β chlorolactique $ClCH_2 - CH(OH) - CO(OH)$.

Il est inutile d'insister sur l'importance de ces constatations, qui ne laissent aucun doute sur leur exactitude.

(*) Dans son traité de chimie organique, malheureusement inachevé, Erlenmeyer formule déjà cette opinion, sans l'appuyer toutefois d'aucun fait particulier. T. I, p. 52 (année 1883).

(**) *Journal für praktische Chemie* (2), t. LX. pp. 286, 409.

(***) *Mémoire cité*, p. 456.

quantité insignifiante d'acide chloropropionique parmi les produits de l'oxydation nitrique de la chlorhydrine propylénique $C_3H_6 + (OH)Cl$, il n'en résulte pas que je n'en aie pas obtenu autrefois. La transformation facile de cet acide en acide oxalique, par oxydation, explique fort naturellement l'insuccès du chimiste américain.

J'ai persisté dans la manière de voir à laquelle le temps et la réflexion mûrie sur les faits m'avaient amené. Ce que j'y puis ajouter, à la suite de ces constatations nouvelles, c'est que les radicaux HO - et Cl de l'acide hypochloreux ne se fixent pas en quantités égales sur chacun des composants $H_2C =$ et $= CH$ du système non saturé; l'hydroxyle affecte surtout le composant $HC =$ et le chlore le composant $H_2C =$, de manière à former *principalement* de la chlorhydrine alcool secondaire $H_3C - CH(OH) - CH_2.Cl$. Si je tiens compte des faits constatés en ce qui concerne les dérivés allyliques et notamment le chlorure d'allyle $H_2C = CH - CH_2.Cl$, j'ajouterai que la présence d'un élément négatif énergétique, tel que le chlore, dans le composant saturé du propylène, voisin du système non saturé - C_2H_5 , modifie l'addition de l'acide hypochloreux à ce système; elle détermine le radical - OH à se fixer surtout et peut-être exclusivement sur le composant $H_2C =$, le plus hydrogéné (*). Les faits

(*) Une influence directrice de ce genre se constate dans l'acide crotonique $H_3C - CH = CH - CO(OH)$.

Les composants du système éthylénique y sont identiques, mais, comme la formule l'indique, les groupements - CH_3 et - $CO(OH)$ auxquels ils sont associés, sont fort différents et déterminent tout à la fois dans leur manière d'être et leur manière d'agir, une modification. Aussi, si en s'ajoutant à l'acide hypochloreux $(HO)Cl$, l'acide crotonique détermine la formation de deux acides chloro-oxy-buty-

manquent jusqu'ici pour déterminer d'une manière *exacte et précise* la proportion de ce partage. On pressent qu'ils doivent être de la plus haute difficulté à trouver.

Dans un mémoire publié en 1903 (*), j'ai fait connaître et examiné, au point de vue de leurs différences, les deux chlorhydrines propyléniques isomères $C_3H_6(OH)Cl$:

α) $CH_3 - CH(OH) - CH_2Cl$, la chlorhydrine *isopropyl-lique*, alcool secondaire;

β) $CH_3 - CHCl - CH_2(OH)$, la chlorhydrine propylique alcool primaire,

la *première* qui bout à $126^\circ-127^\circ$ et la *seconde* qui bout à $153^\circ-154^\circ$ sous la pression de 762 millimètres (**).

riques isomères, selon Erlenmeyer et K. Müller⁽¹⁾, l'acide β *oxy-*
 $CH_3 - CH(OH) - CHCl - CO - OH$ existe dans le mélange en quantité tellement prédominante, que, selon P. Melikoff, qui s'est occupé plus tard de cet objet, cet acide se forme *seul* ⁽²⁾; les deux complexes bi-carbonés de l'acide crotonique étant $C_3HO(OH)$ et C_3H_4 , l'hydroxyle se fixe exclusivement sur ce dernier, qui est le plus riche en hydrogène et non oxygéné.

Les choses se passent ici plus simplement que dans le cas de l'*acide acrylique* $H_2C = CH - CO(OH)$.

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences). pp. 397-431.

(**) Ces différences de volatilité sont moins considérables que ne le fait supposer la différence dans le point d'ébullition que détermine la méthylation des groupements $-CH_2(OH)$ et $-CH_2Cl$ dans les composés bi-carbonés simples.

$CH_3 - CH_2Cl$	Éb. 42°	} $+ 24^\circ$
$CH_3 - CHCl - CH_3$	Éb. 36°	
$CH_3 - CH_2(OH)$	Éb. 78°	} $+ 4^\circ$
$CH_3 - CH(OH) - CH_3$	Éb. 82°	

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XV, p. 49, année 1882.

(2) *Liebig's Annalen*, t. CCXXXIV (1886), p. 201.

Mais leur différence est surtout marquée au point de vue de la nature de leurs produits d'oxydation, tant par l'acide azotique que par le mélange chromique.

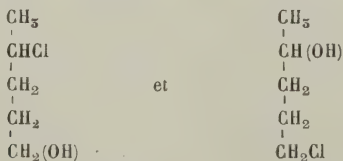
Je regrette de n'avoir pas encore eu jusqu'ici à ma disposition de la chlorhydrine propylénique *hypochloreuse* $C_3H_6 + (HO) Cl$, pour déterminer, sous ce nouveau point de vue, la nature de ce produit, que l'on ne peut regarder comme homogène. Je serais bien aise de rencontrer un élève de bonne volonté qui voulût bien se charger de faire cet examen dont le résultat offre un si puissant intérêt.

2° AMYLÈNE.

Au printemps de l'année 1876, je me suis occupé aussi du produit d'addition de l'acide hypochloreux à l'*amylène* C_5H_{10} .

Cet amylène provenait de l'action de la potasse alcoolique sur l'*iodure d'amyle* ordinaire. Il répondait par conséquent, en grande partie du moins, à la formule

Il est probable que la différence de volatilité serait normale ou, pour parler plus exactement, beaucoup plus considérable entre des chlorhydrines isomères *discontinues*, de l'ordre $-C-(CH_2)_2-C$, telles que



J'espère être à même de confirmer expérimentalement cette prévision, dans un prochain avenir.

$(\text{H}_3\text{C})_2 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ et était constitué d'*isopropyl-éthylène*.

Je regrette de ne plus retrouver dans mon journal de travail que des indications peu complètes au sujet de cette recherche.

Cette chlorhydrine amylénique bouillait de 142° à 145° sous la pression de 750 millimètres, sa densité de vapeur, déterminée dans l'appareil de Hofmann, à la température d'ébullition de l'aniline, a été trouvée égale à 4.49. La densité calculée est 4.23.

On y a trouvé 28.79 et 28.40 % de chlore, alors que la formule $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{OH})\text{Cl}$ en demande 28.97 %.

Soumise à l'oxydation nitrique, cette chlorhydrine amylénique a fourni un acide, liquide quelque peu épais, bouillant au delà de 200° , vers 210° - 215° . 27 grammes de produit avaient été consacrés à cette oxydation. Cet acide, dont la pureté laissait évidemment encore à désirer, a conduit à 24.11 et 24.3 % de chlore, alors que la formule d'un acide valérique, en C_5 , monochloré $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}_2$, correspond à 26 % de chlore (*).

Quelque défectueuse que soit cette analyse, elle suffit pour démontrer que la chlorhydrine amylénique $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2\right)(\text{OH})\text{Cl}$ devait renfermer, je ne dis pas se constituer, une certaine quantité de la chlorhydrine alcool primaire $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH} - \text{CHCl} - \text{CH}_2(\text{OH})$ qui seule pouvait fournir un acide.

Ces expériences n'ont pas été continuées depuis lors.

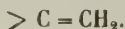
(*) Ces déterminations numériques ont été faites par M. G. Bruylants, à cette époque mon assistant, et aujourd'hui mon collègue à l'Université de Louvain.

J'ajoute que cet *acide isovalérique monochloré* a été, depuis cette époque, préparé et décrit à l'état de pureté par l'un de mes élèves, M. Léon Servais (*). C'est un liquide épais, cristallisable par le froid, fondant à 16° et bouillant sans décomposition bien sensible à 210°-212° sous la pression ordinaire.

M. Servais l'a obtenu en hydratant le *nitrile isopropyl-lique* α chloré $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ > \text{CH} - \text{CHCl} - \text{CN} \end{matrix}$, éb. 154°-155°, produit de l'action de PCl_5 sur la *cyanhydrine iso-valérique* $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH} = \text{O} + \text{HCN}$.

Une chlorhydrine amylnique, produit de la fixation de l'acide hypochloreux HO.Cl sur l'amylène ordinaire, c'est-à-dire le *triméthyl-éthylène* $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$, a été dans ces dernières années l'objet de recherches de la part de divers chimistes russes. Je n'ai pas à m'en occuper ici.

B. — Système éthylénique bi-substitué.



C'est celui qui s'éloigne le plus du système éthylénique primitif $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$; à ce titre, il offre un intérêt tout particulier. Je m'en suis occupé en ce qui concerne l'*isobutylène*, son représentant le plus simple $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} = \text{CH}_2$, hydrocarbure qui s'obtient aisément par la réaction de la potasse alcoolique sur l'iodure d'isobutyle $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2\text{I}$.

(*) Voir son mémoire intitulé : *Sur les acides valériques α chlorés* dans les BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE (Classe des sciences) pour 1900, pp. 695-724.

C'est Butlerow qui, le premier, en 1867, réalisa l'addition de l'acide hypochloreux à l'isobutylène (*).

Il décrit cette chlorhydrine comme bouillant à 157°. Sa réduction par l'amalgame sodique, *en présence d'eau acidulée* par HCl, lui fournit de l'alcool isobutylique $(\text{H}_5\text{C})_2 = \text{CH} - \text{CH}_2(\text{OH})$, éb. 106°-107°, qui, soumis lui-même à l'oxydation, se transforma en acide isobutyrique, acide dont le sel calcique est si caractéristique.

L'importance de cette observation, si différente dans son résultat de celle constatée pour la chlorhydrine propylénique par le même auteur, est évidente dans la conséquence qu'elle autorise à tirer; cette chlorhydrine isobutylénique est d'ordre primaire et doit correspondre à la formule $(\text{CH}_3)_2 = \text{CCl} - \text{CH}_2(\text{OH})$.

Pour être autorisé à enlever à cette réaction sa valeur, il faudrait admettre que l'alcool isobutylique vient de l'hydrogénation de l'oxyde de butylène $(\text{CH}_3)_2 = \text{C} - \text{CH}_2^{(**)}$, produit de l'action d'un alcali sur la chlor-



hydrine, mais cet oxyde ne peut se faire qu'en présence d'une liqueur alcaline, et Butlerow a opéré en liqueur acide. Je ne voudrais pas ajouter qu'un chimiste éminent et de la force de Butlerow sait ce qu'il fait. Il faut donc bien admettre que l'alcool isobutylique est le produit direct de la réduction de la chlorhydrine elle-même et, partant de là, que celle-ci renferme le complexe $> \text{CCl} - \text{CH}_2(\text{OH})$.

(*) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CXLIV, pp. 25 et suiv.

(**) C'est ce qu'admet A. Michaël, pour enlever à la réaction de Butlerow la valeur démonstrative qui l'embarrasse. (Voir *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXIX, p. 2160, année 1906.)

Je fus naturellement amené, à la suite de mes recherches sur la chlorhydrine propylénique et de ma discussion avec Markownikoff, à m'occuper à mon tour de la fixation de l'acide hypochloreux sur l'isobutylène. Ces études datent de l'été de 1876. Il en a paru un court résumé dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* (*).

Le gaz isobutylène se combine aisément avec l'acide hypochloreux. Il en résulte une chlorhydrine $[(\text{CH}_3) = \text{C}.\text{CH}_2]\text{OH}.\text{Cl}$ qui constitue un liquide absolument analogue à la chlorhydrine propylénique de même origine.

Sa densité à la température ordinaire est 1.14. Elle bout, dans les mêmes conditions, à $128^\circ\text{--}130^\circ$ (**). Sa densité de vapeur, déterminée dans l'appareil de Hofmann, dans la vapeur d'eau à 100° , a été trouvée 3.62, la densité calculée est 3.74.

On a trouvé dans ce produit 52.69 et 53.11 % de chlore, alors que la formule en demande 52.71 %.

Cette chlorhydrine a été soumise à l'oxydation nitrique. On en a consacré 20 grammes à cette opération; additionnés de 70 grammes du mélange ordinaire des deux acides nitriques (***), on les a chauffés au bain d'eau,

(*) Tome XXVI (nouvelle série), p. 23. Séance du 2 juin 1876.

(**) Au tome I^{er}, 3^e édition, page 246 du grand traité de Beilstein, il est question de la chlorhydrine isobutylénique, d'origine hypochloreuse. J'y lis : « Siedep : $126^\circ\text{--}127^\circ$ bei 736,4 mm. (Evans, Ph. Ch. » 7,338). »

C'est en 1876 que j'ai corrigé le point d'ébullition, 137° , attribué inexactement à ce composé. Le tome I^{er} du *Zeitschrift für physikalische Chemie* remonte à 1887. Alors que M. Evans a fait cette correction, elle existait depuis dix-huit ans dans ma notice de 1876.

(***) 70 grammes d'acide nitrique ordinaire et 30 grammes d'acide fumant.

pendant dix heures environ. Il ne s'est pas déposé d'huile insoluble piquante. Le liquide clair restant a été épuisé par l'éther pour en retirer l'acide carboné probablement formé. Après quelques distillations, j'ai obtenu une certaine quantité d'un liquide acide, épais et visqueux, bouillant vers 190° en se décomposant partiellement, que j'ai considéré comme étant de l'acide chloro-isobutyrique $(\text{CH}_3)_2 = \text{CCl} - \text{CO}(\text{OH})$.

On y a trouvé 28.01 et 27.90 % de chlore, alors que la formule en demande 28.98. L'acétone monochlorée renferme 58.58 % de chlore.

Il est probable que je n'ai pas eu à cette époque une quantité assez notable de ce produit acide pour en faire l'éther qui m'aurait permis de déterminer des chiffres plus précis, quant à la volatilité et la teneur en chlore.

Quoi qu'il en soit, à la suite de ces constatations, je conclus que la chlorhydrine isobutylénique $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})\text{Cl}$ répondait à la formule



Ma note du *Bulletin de la Société chimique* se termine par cette déclaration :

« L'addition de l'acide hypochloreux à un composé » saturé renfermant le système $= \text{C} = \text{CH}_2$ a donc lieu » conformément à la loi générale que j'ai formulée » précédemment, à savoir que *le chlore se fixe sur le » chaînon carboné le moins hydrogéné et l'hydroxyle (OH) » sur le chaînon le plus hydrogéné.* »

L'oxydation réalisée par moi et la réduction réalisée précédemment par Bütlerow s'accordaient donc pour

faire de la chlorhydrine isobutylénique hypochloreuse un alcool primaire, monochloré tertiaire, renfermant le complexe $> \text{CCl} - \text{CH}_2(\text{OH})$. C'est ce que Büttlerow fit remarquer peu après (*).

Je n'hésite pas à reconnaître aujourd'hui que cette proposition catégorique dépassait ce que l'on pouvait légitimement conclure de l'expérience, en ce qui concerne la chlorhydrine isobutylénique comme en ce qui concerne la chlorhydrine propylénique. De la réduction et de l'oxydation, il fallait admettre que cette chlorhydrine en C_4 renfermait un produit dans la molécule duquel se trouvait le complexe $> \text{CCl} - \text{CH}_2(\text{OH})$, mais rien ne prouvait que ce produit fût homogène et ne renfermât que cela.

On présume bien que le rendement en acide chloroisobutyrique, de l'oxydation nitrique de la chlorhydrine en C_4 a été peu élevé, en dessous même du rendement

(*) Voir le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXVI (nouvelle série), année 1876, 2^e semestre, page 439. Voici comment s'exprime Büttlerow :

« Je crois devoir remarquer que l'oxydation de la chlorhydrine en » question, que M. Henry a exécutée, vient confirmer seulement ce » que j'ai démontré, il y a neuf ans, en préparant par la même voie » cette chlorhydrine et en la transformant en alcool isobutylique pri- » maire (pseudo-propyl-carbinol) par l'action de l'amalgame de » sodium. Un extrait de ce travail (quoique pas tout à fait correct) se » trouve dans le *Bulletin* de 1867, 2^e semestre, page 189. »

L'incorrection que relève ici Büttlerow concerne *peut-être* le point d'ébullition de cette chlorhydrine qu'il avait établi à 137°.

Il n'est pas inutile que je fasse remarquer encore que la chlorhydrine propylénique, d'origine hypochloreuse, soumise à l'action réductrice de l'amalgame sodique, a fourni à Büttlerow, contrairement à la chlorhydrine isobutylénique, un alcool secondaire. Cette discordance m'avait frappé, comme je l'ai dit plus haut.

habituel dans des opérations de ce genre. Cela étant, on pourrait inférer, non sans raisons en apparence, que la teneur en produit alcool primaire de cette chlorhydrine en C_4 ne devait pas être considérable.

Dans un mémoire publié en 1901, *Sur les chlorhydrines isobutyléniques isomères, etc.* (*), un chimiste américain, M. A. Michael, déclare qu'il n'a pas réussi à obtenir de l'acide chloro-isobutyrique par l'oxydation nitrique de la chlorhydrine isobutylénique d'origine hypochloreuse.

Dans un mémoire tout récent (**), M. Michael donne

(*) *Journal für praktische Chemie*, t. LXIV, p. 402.

(**) *Berichte, etc.*, t. XXXIX, p. 2169, séance du 28 mai 1906. — Arthur Michael et Pergil L. Leighton.

J'avais constaté, en 1876, que la chlorhydrine isobutylénique d'origine hypochloreuse bout à 128°-130° au lieu de 137°, comme l'avait indiqué autrefois Büttlerow. MM. Michael et Leighton lui assignent aussi un point d'ébullition voisin de 130°, 128°-129° pour le produit obtenu à l'aide de l'acide hypochloreux *mercuriel* (HgO aq. + chlore), 128°-129° pour la presque totalité du produit obtenu à l'aide de l'acide hypochloreux fait par la réaction de l'acide borique sur la solution du chlorure de chaux.

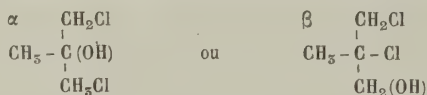
Le produit de l'addition de l'acide hypochloreux *mercuriel* à l'isobutylène renferme, selon ces auteurs, à côté de la chlorhydrine $C_4H_8(OH)Cl$, éb. 128°-129°, un produit bouillant plus haut, à 170°-175°, qui, par sa teneur en chlore, correspond à l'*alcool butylique* tertiaire bi-chloré $C_4H_7.Cl_2.(OH)$.

Je tiens à faire observer à cette occasion que ce produit ne peut pas être la *chlorhydrine isobutylénique bi-chlorée*, de la formule $(H_3C)_2 = C(OH) - CHCl_2$. Celle-ci résulte, comme on l'a constaté dans mon laboratoire, de la réaction du méthyl-bromure de magnésium $CH_3.Mg.Br$ soit sur le *bi-chloro-acétate* d'éthyle $Cl_2CH - CO(OC_2H_5)$, soit sur l'*acétone bi-chlorée* dissymétrique $CH_3 - CO - CHCl_2$. Elle bout

des renseignements sur l'opération qu'il a réalisée. J'éprouve de cet insuccès plus de regret que d'étonnement. On conçoit qu'un acide de la formule $(\text{CH}_3)_2 = \text{C} \text{ Cl} - \text{CO}(\text{OH})$ soit encore moins stable, en présence d'une source d'oxygène, que l'acide α chloropropionique $\text{H}_3\text{C} - \text{CHCl} - \text{CO}(\text{OH})$ qui s'oxyde déjà si aisément. Or, M. Michael a consacré à cette oxydation *dix* grammes de chlorhydrine isobutylénique seulement, alors que j'en ai mis en réaction, comme je l'ai dit plus haut, *vingt*. Pour oxyder ces 20 grammes, je n'avais employé que 70 grammes d'acide azotique, alors que les 40 grammes du chimiste américain ont été soumis à l'action de 50 grammes du même acide (*). Il est superflu d'insister

à 151°-152°, sous la pression de 772 millimètres, et son acétate $(\text{H}_3\text{C})_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) - \text{CHCl}_2$ à 174°-175° sous la même pression. Son homologue immédiatement supérieur $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 > \text{C}(\text{OH}) - \text{CHCl}_2$, de l'action de $(\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2) \cdot \text{MgBr}$ sur $\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$, bout à 169° - 170°.

Le produit des deux chimistes américains ne peut être que



Sans vouloir résoudre la nature de ce produit accessoire, j'ajoute que le composé bi-chloré symétrique, désigné α , bout à 174°, sous la pression de 761 millimètres. Je l'ai obtenu par la réaction du méthylbromure de magnésium sur l'acétone bi-chlorée symétrique $(\text{ClCH}_2)_2 = \text{CO}$, que je tenais de la libéralité de M. le Dr Duisberg, de la fabrique Bayer et Cie d'Elberfeld, auquel il m'est agréable d'exprimer ici tous mes remerciements

Ces divers produits seront décrits dans un mémoire spécial.

(*) 15 grammes d'acide fumant et 35 grammes d'acide concentré.

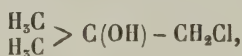
sur la différence des conditions dans lesquelles cette oxydation a été exécutée par M. Michael et par moi, et l'on s'explique aisément qu'il n'ait guère recueilli que de l'acide oxalique. Quoi qu'il en soit, ce fait *négalif* ne peut pas avoir la puissance, que lui prête indûment son auteur, de mettre à néant le fait *positif* que j'ai constaté et prouvé. Il y a longtemps que cette observation de bonne logique et de bon sens a été faite.

Ce mémoire de M. A. Michael fait partie de l'intéressante série d'écrits dont il a commencé récemment la publication sur l'application de ce qu'il appelle le « principe du partage » (*Vertheilungsprincip*). On prévoit toute l'importance qu'il y a au point de vue de la dynamique chimique, à connaître dans sa réalité précise la composition des produits d'addition des systèmes moléculaires XX' aux composés carbonés à soudure éthylénique, les plus simples parmi les composés non saturés en général; mais on prévoit en même temps les difficultés dont cette étude est entourée pour arriver à des résultats certains. C'est un champ immense de recherches minutieuses ouvert à l'activité des chimistes. Parmi tous les systèmes additionnels, celui qui me paraît devoir donner des résultats avec le moins de peine est le système $>C=CH_2$ renfermé dans l'*isobutylène*, parce que c'est celui qui s'écarte le plus du système éthylénique primitif $H_2C=CH_2$, les composants $>C=$ et $=CH_2$ représentant, en une certaine manière, des individualités atomiques de nature différente. J'ajoute que cette différence de manière d'agir entre $>C=$ et $=CH_2$ me paraît aussi devoir être encore plus considérable dans le *diphényl-éthylène dissymétrique* $(C_6H_5)_2=C=CH_2$ que dans le *diméthyl-éthylène* $(CH_3)_2C=$

= CH₂ ou l'isobutylène. C'est ce qui me fait penser qu'en ce qui concerne l'addition du système (HO) et Cl de l'acide hypochloreux, constitué de deux radicaux différents mais négatifs l'un et l'autre, il peut se former, avec l'isobutylène, deux chlorhydrines isomères, comme j'admets qu'il s'en forme deux lors de l'addition de ce même acide hypochloreux (HO)Cl au système hydrogéné dans ses deux composants, du propylène H₂C = CH - CH₃.

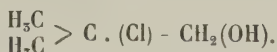
Pour résoudre d'une manière certaine le problème de la nature de la chlorhydrine isobutylénique d'origine hypochloreuse, il faut à mon sens, comme pour la chlorhydrine propylénique, connaître au préalable les deux chlorhydrines isomères dont elle paraît être un mélange, selon des proportions relatives de sa masse fort diverses pour l'une et l'autre.

Une *chlorhydrine isobutylénique, alcool tertiaire*, que je désignerai par la lettre α , représentée par la formule



résulte certainement, comme produit homogène, de la réaction du méthyl-bromure ou du méthyl-iodure de magnésium CH₃ . Mg . Br ou CH₃ . Mg . I. sur l'*acétone mono-chlorée* H₃C - CO - CH₂Cl ou l'*éther acétique mono-chloré* ClCH₂-CO (OC₂H₅). Cette chlorhydrine bout à 126°-128°. La différence d'aptitude à l'*éthérification chlorhydrique* directe des deux composants - $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ et H₂C $\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array}$ *alcool tertiaire* et *alcool primaire* renfermés seuls dans les alcools mono-atomiques en C₄, mais réunis dans le *glycol isobutylénique* (H₃C)₂ = C (OH) - CH₂(OH), pouvait faire prévoir que celui-ci sous l'action directe de l'acide chlorhydrique fournirait, seule, la chlorhydrine isobutylénique,

alcool primaire, que je désignerai par β et que représente la formule



Je crois qu'il en est effectivement ainsi, mais l'expérience m'a appris qu'il n'est pas possible d'isoler du produit immédiat de l'absorption de HCl gaz — ou de l'action de HCl aq. fumant — sur le glycol isobutylénique, un composé bien défini.

Me fondant sur la même différence fonctionnelle, et la préférence que manifeste le composant $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \end{array}$ pour les corps halogènes, j'ai pensé que, contrairement à ce qui se passe avec l'oxyde de propylène $\text{H}_5\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2$,

l'oxyde d'isobutylène $(\text{H}_5\text{C})_2 - \text{C} - \text{CH}_2$ me fournirait par

son addition à l'acide chlorhydrique HCl, la *chlorhydrine isobutylénique* β , alcool primaire $(\text{CH}_3)_2 - \text{CCl} - \text{CH}_2(\text{OH})$. L'expérience a confirmé pleinement cette prévision. Cette chlorhydrine bout à 132°-133° sous la pression ordinaire, et diffère, en divers points, d'une manière importante de la chlorhydrine α , alcool tertiaire (*).

(*) Voir ma note sur cet objet dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences de France*, t. CXLII, p. 493, séance du 26 février 1906.

Je tiens à dire qu'au moment où cette réaction a été réalisée dans mon laboratoire, j'avais perdu de vue que M. Michael avait réalisé déjà cette addition, mais dans l'éther (voir son mémoire cité plus haut, *Journal für praktische Chemie*, t. LXV). Selon M. Michael, cette chlorhydrine bout à 127°-130°; il la signale aussi comme différente de son isomère d'origine hypochloreuse.

On remarquera qu'il y a, entre les chlorhydrines isobutyléniques et les chlorhydrines propyléniques isomères, des différences de volatilité d'une parfaite correspondance.

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2(\text{Cl})$ Éb. 126°-127°

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}(\text{Cl}) - \text{CH}_2(\text{OH})$ Éb. 133°-134°

$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} > \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2(\text{Cl})$ Éb. 126°-128°

$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} > \text{C}(\text{Cl}) - \text{CH}_2(\text{OH})$ Éb. 132°-133°

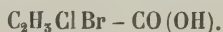
Il me sera possible à présent de reprendre, dans des conditions où il pourra recevoir une solution fondée sur l'expérience, le problème de la nature de la chlorhydrine isobutylénique d'origine hypochloreuse, comme celui de la chlorhydrine propylénique de même origine, et de résoudre par là même le problème plus général du mode de fixation du système $(\text{HO})\text{Cl}$ sur les systèmes éthyléniques $\text{C} = \text{C}$, dissymétriques, des hydrocarbures bivalents.

Je tiens à dire, en terminant, que c'est la publication du récent mémoire de M. A. Michael dans les *Bulletins de la Société chimique de Berlin* (*) qui m'a décidé à publier dès à présent ces observations qui attendent le complément important que je viens de signaler.

(*) Tome XXXIX, p. 2157, séance du 28 mai 1906.

APPENDICE.

Sur les acides chloro-bromo-propioniques isomères



Ce travail me fournit l'occasion de faire connaître certains produits, faits autrefois dans mon laboratoire, qui se rattachent directement à la question générale que je viens de traiter. Il s'agit des deux acides *chloro-bromo-propioniques isomères* $\text{C}_2\text{H}_3.\text{Cl}.\text{Br} - \text{CO}(\text{OH})$.

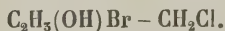
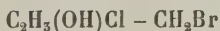
L'addition de l'acide *hypochloreux* $(\text{HO})\text{Cl}$ au *bromure d'allyle* $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br}$ et de l'acide *hypobromeux* $(\text{HO})\text{Br}$ au *chlorure d'allyle*, détermine deux *chlorobromhydrines glycériques* (*) de la formule $\text{C}_3\text{H}_5.(\text{OH})\text{Cl}.\text{Br}$.

Ces deux produits sont, sinon absolument identiques au point de vue *physique*, au moins fort rapprochés.

$\text{C}_3\text{H}_5. \text{Br} + (\text{OH}) \text{Cl}$ Éb. 197° Densité à 9° 1.764

$\text{C}_3\text{H}_5. \text{Cl} + (\text{OH}) \text{Br}$ Éb. 197°-198° P = 746 m. — 11° 1.759.

Leur mode de formation leur attribue toutefois une structure différente. Étant donnée la structure du composé allylique primordial $\text{C}_2\text{H}_3 - \text{CH}_2\text{X}$ ou $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{X}$, cette structure s'exprime prochainement comme suit :

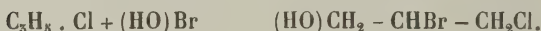
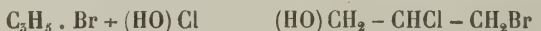


(*) Voir mes notices dans le *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, tome XXXVII, 2^e sér., avril 1874, pp. 357 et suiv., et mai 1874, p. 521.

Cette différence consiste, comme on le voit, dans la position des corps halogènes Cl et Br dans le radical *allyle* C_3H_5 ou $CH_2 - CH - CH_2$ des composés glycériques, car l'une et l'autre de ces *chlorobromhydrines* doit remplir la fonction d'*alcool primaire*. J'avais constaté en effet que la dichlorhydrine $C_3H_5.Cl + (HO)Cl$, produit d'addition de l'acide $(OH)Cl$ au chlorure d'allyle, fournit, par oxydation nitrique, de l'acide *bi-chloropropionique* (*) α, β



Les formules représentatives de ces deux isomères devaient être (**)



L'oxydation nitrique de ces chloro-bromhydrines devait fournir deux *acides chloro-bromo-propioniques* $C_2H_5Cl.Br - CO(OH)$ isomères, de la formule



Je confiai le soin d'appeler ces deux corps à l'existence et d'en faire l'étude à l'un de mes élèves, M. U. Massalski, qui avait à préparer sa dissertation pour l'obtention du grade de docteur en sciences chimiques

(*) Voir mémoire cité, pp. 388 et suiv.

(**) Pour rester strictement dans la vérité expérimentale, je dirais aujourd'hui que ces produits devaient se constituer sinon *totalemt*, au moins pour la plus grande partie de ces produits à fonction *alcool primaire*.

devant la Faculté des sciences de l'Université de Louvain (*).

C'est du travail de M. Massalski que je me propose de faire ici un compte rendu sommaire, car j'estime que le temps ne lui a pas fait perdre l'intérêt qu'il a présenté à son origine.

Le *bromure d'allyle* a été fait par l'action de PBr_3 sur l'alcool allylique. A l'aide d'un tube effilé et recourbé par le bas, on fait arriver l'alcool jusqu'au fond de la masse du tribromure.

Quant au *chlorure* $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}$, il a été fait directement, par l'action de HCl gaz sur l'alcool allylique. L'alcool saturé de HCl est chauffé pendant quelque temps, en des ampoules scellées, au bain d'eau (**).

Le mélange nitro-sulfurique transforme les chloro-bromhydrines glycériques en *chloro-bromo-nitrines*



Ces *chloro-bromo-nitrines* sont des liquides incolores, insolubles dans l'eau, d'une densité 1.8 à 17° et bouil-

(*) Voir a) ma notice préliminaire, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXXVII (2^e série), p. 401 (1874);

b) La dissertation intitulée : *Recherches sur les acides chloro-bromo-propioniques isomères* $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClBr}-\text{CO}(\text{OH})$; par Urbain Wareg-Massalski. Louvain, 1875.

(**) J'ajouterai à cette occasion : 1° que dans la préparation du bromure d'allyle il se forme une certaine quantité de bromure de propylène, qui s'accumule dans les résidus de la rectification de ce produit;

2° que dans la préparation du chlorure dans ces conditions, il se forme, en une quantité appréciable, de l'*oxyde d'allyle* $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{O}$.

lant vers 200°, sous la pression ordinaire, mais en se décomposant partiellement, avec dégagement de vapeurs nitreuses.

L'auteur a fait réagir l'acide azotique, dans le but d'obtenir les acides chloro-bromo-propioniques, soit sur les chlorobromhydrines elles-mêmes, soit sur leurs éthers nitriques.

Il a suivi les indications que l'on trouve dans le mémoire de M. Tollens concernant la préparation de l'acide bi-bromo-propionique $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CO}(\text{OH})$ à l'aide de la bi-bromhydrine glycérique $\text{C}_3\text{H}_5.\text{OH} + \text{Br}_2$ (*). Il se forme toujours dans cette opération, par suite d'une oxydation plus complète, de l'acide oxalique et une huile insoluble, d'odeur piquante, qui se constitue vraisemblablement de dérivés halonitrés du genre de la chloropictine $\text{Cl}_3(\text{NO}_2)\text{C}$.

L'oxydation étant terminée, on extrait du liquide étendu d'eau l'acide formé par l'éther. Après l'expulsion de celui-ci, il reste un liquide épais et fortement acide. L'expérience a constaté que, ni par la distillation ni par l'évaporation dans le vide, il n'était possible d'obtenir un acide *chloro-bromo-propionique* pur.

Pour séparer celui-ci de l'acide oxalique auquel il est mélangé, l'auteur a transformé cet acide impur en sel de baryte par BaCO_3 . L'oxalate de baryte est insoluble dans l'eau et le chloro-propionate reste dissous. On expulse le baryum par l'acide sulfurique étendu, et de la liqueur aqueuse on extrait de nouveau l'acide ainsi purifié par de l'éther dépourvu d'alcool.

(*) TOLLENS et MUNDER, *Liebig's Annalen*, t. CLXVII, p. 122 (année 1873).

Après l'expulsion de celui-ci, il reste un liquide épais qui, abandonné dans le vide sur l'acide sulfurique, se prend en cristaux.

Ces deux acides $C_2H_5 - ClBr - CO(OH)$ sont solides, cristallisables, aisément solubles dans l'eau, plus ou moins déliquescents, solubles dans l'alcool et l'éther. A la distillation, ils se volatilisent, mais en se décomposant notablement, avec départ abondant de HX .

Ils doivent avoir la même forme cristalline ou des formes très voisines, car une parcelle solide de l'un détermine la cristallisation de l'autre à l'état de surfusion.

Leur analyse a fourni les chiffres suivants :

Acide $C_2H_5ClBr - CO(OH)$.

$C_3H_4ClBrO_2$.	Calculé %.
C	19.20
H	2.15
Br	42.67
Cl	18.93
Cl } Br }	61.60

Acide α $CH_2Br - CHCl - CO(OH)$.

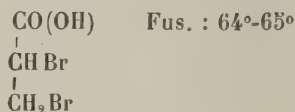
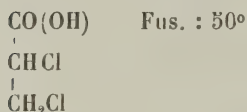
Trouvé %.	
C	19.87
H	2.52
Br	42.04
Cl	19.58
Cl } Br }	61.79 61.60

Acide β CHCl - CHBr - CO(OH).

Trouvé %.

C	20.50
H	2.46
Br	42.26
Cl	19.34
Cl } Br }	61.60

L'acide α fond à 35°, l'acide β à 45°. On remarquera qu'ils sont l'un et l'autre plus fusibles que les acides simples correspondants



Il en est ainsi habituellement dans les composés *mixtes* comme dans les alliages.

Selon l'auteur, l'action de la potasse alcoolique, pour éliminer HX, se porte sur le composant - CH₂X terminal ; l'acide α fournit KBr et de l'acide acrylique *monochloré*, tandis que l'acide β fournit KCl et de l'acide acrylique *mono-bromé*.

L'auteur a préparé, par l'action de HCl sur la dissolution de l'acide dans l'alcool, quelques éthers de l'acide α . Ce sont des liquides, insolubles dans l'eau, volatils sans décomposition.

CH₂Br - CHCl - CO(OCH₃). Densité à 17°, 1.645. Éb. à 185° sous la pression de 761 millimètres.

CH₂Br - CHCl - CO (OC₂H₅). Densité à 18°, 1.5175. Éb. à 194°-195° sous la pression ordinaire.

Les dérivés éthyliques simples correspondants sont :
 $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Densité, 1.5 à 7°. Éb. vers 180°. (L. H.)

$\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Densité 1.777 à 15°. Éb. 211°-214°, pression 746 millimètres. (G. Münder.)

Sur la chaleur de formation de quelques composés organiques fluorés (première communication); par Fréd. Swarts, correspondant de l'Académie.

Depuis que Berthelot et Moissan ont déterminé la chaleur de formation de l'acide fluorhydrique, on a pu établir la quantité d'énergie dégagée dans la formation de la plupart des combinaisons minérales du fluor.

Par contre, au moins à ma connaissance, nous ne savons encore rien de l'énergie développée dans la formation des combinaisons organiques de cet halogène. Le traité de thermochimie de Berthelot, édité en 1897, ne fournit aucune indication à ce sujet. Dans le *Chemische Centralblatt*, je n'ai également rencontré aucune mention relative à la thermochimie des combinaisons organiques fluorées, pas plus que dans la nouvelle édition des *Tabelle* de Landolt.

Dans un travail de Minet sur le four électrique, paru dans le *Moniteur scientifique* en 1905, page 589, on trouve, il est vrai, que la chaleur de formation d'un quart de molécule-gramme de tétrafluorure de carbone est de 33.4 calories, mais comme il est dit qu'il s'agit du corps à l'état solide et que le fluorure de carbone est un gaz, il y a probablement là une erreur typographique. Je n'ai

d'ailleurs pu retrouver où Minet avait puisé ce renseignement.

Dans le cours de mes recherches sur les composés organiques du fluor, j'ai eu déjà, à maintes reprises, l'occasion de reconnaître combien l'affinité du fluor pour le carbone est plus grande que celle des autres halogènes.

Mais il manquait des données numériques pour pouvoir comparer utilement à cet égard le fluor avec ses congénères, ainsi qu'avec l'oxygène.

J'ai cru qu'il pourrait être intéressant de combler cette lacune et, aujourd'hui que nous possédons un nombre relativement considérable de combinaisons organiques du fluor, j'ai cherché à établir la chaleur de formation de quelques-unes d'entre elles.

J'ai l'honneur de communiquer à l'Académie le résultat de mes premières recherches.

Elles ont porté sur des combinaisons ne renfermant pas d'halogènes autres que le fluor, afin d'éviter l'influence que la présence de ces éléments pourrait avoir sur l'énergie dégagée dans la fixation du fluor sur le noyau carbonique.

La chaleur de formation de ces composés a été déterminée en les brûlant dans l'oxygène comprimé, suivant la méthode de Berthelot.

La bombe que j'ai utilisée est celle du Dr Langbein (*), à revêtement intérieur de platine, construite par Fr. Hegershoff. L'isolement de l'une des tiges de platine aux-

(*) LANGBEIN, *Zeitschr. für angewandte Chemie*, 1900, p. 235.

quelles est fixé le fil servant à l'allumage a été obtenu à l'aide d'une plaque de fluorine compacte, aucun matériel siliceux ne pouvant entrer dans la construction de la bombe.

Le joint entre le couvercle et le corps de la bombe était disposé de telle sorte que l'acide fluorhydrique produit dans la combustion ne pût venir en contact avec l'anneau de plomb, dont l'écrasement doit assurer la fermeture hermétique de l'appareil.

L'oxygène employé a également été fourni par la maison Hegershoff.

On rencontre aujourd'hui d'assez grandes difficultés à se procurer de l'oxygène convenant aux mesures calorimétriques. En Belgique, l'oxygène comprimé que l'on trouve dans le commerce est obtenu par voie électrolytique et renferme de l'hydrogène, ce qui rend son emploi impossible.

Au contraire, l'oxygène que j'ai utilisé était entièrement exempt d'hydrogène et de substances organiques volatiles. J'en ai fait passer 12 litres à travers un tube à combustion rempli d'oxyde de cuivre et chauffé au rouge. Les appareils usuels pour le dosage de l'eau et de l'anhydride carbonique placés à la suite de ce tube n'ont subi aucune variation de poids.

Le calorimètre dont je me suis servi est celui de Langbein, construit par Fr. Hegershoff; le thermomètre, divisé au $\frac{1}{50}$, permettait d'apprécier le $\frac{1}{500}$ de degré.

Les mesures ont été faites dans un local convenablement isolé au point de vue thermique et dont la température était maintenue pendant la saison froide

aux environs de 17°, par un chauffage au gaz. Autant que possible, toutes les déterminations calorimétriques ont été obtenues à une température plus élevée de 1 à 2 degrés.

Pour établir la valeur en eau du calorimètre, j'ai fait une série de combustions de substances dont la chaleur de formation est bien connue. J'avais d'abord essayé de calibrer le calorimètre en y introduisant de l'eau, de masse et de température connues, mais les résultats que m'a donnés cette méthode concordent mal entre eux.

Les substances qui m'ont servi au calibrage sont l'acide benzoïque et la naphthaline. Elles ont été très soigneusement purifiées par cristallisations répétées. J'ai adopté pour chaleur de combustion sous volume constant de 1 gramme de ces corps, les valeurs établies récemment par E. Fischer (*), soit 6554.9 calories pour l'acide benzoïque, 9667.8 calories pour la naphthaline.

Neuf mesures calorimétriques faites avec l'acide benzoïque ont conduit à la valeur en eau moyenne de 433.43 cal.

Dix mesures faites avec de la naphthaline ont donné une valeur en eau de 433.52 cal.

La moyenne pour les deux séries est de 433.475, valeur que j'ai définitivement adoptée.

Dans toutes les mesures calorimétriques, la correction relative au rayonnement a été calculée par la formule de Regnault-Pflaundler :

$$\sum \Delta t = \frac{v - v'}{\tau - \tau'} \left(\sum_1^{n-1} s + \frac{s_n + s_1}{2} - n\tau \right) + nv.$$

(*) FISCHER und WREDE, *Sitzungsberichte der könig. preuss. Akad.*, avril 1904

Sauf un, tous les corps que j'ai mis en œuvre sont liquides, ce qui complique quelque peu le manuel opératoire.

Pour la combustion des liquides, Langbein préconise l'emploi d'une petite bouteille en platine. Sur le col s'adapte un anneau en platine à l'aide duquel on tend sur l'ouverture de la fiole une mince pellicule de collodion. On assure ainsi la fermeture de la bouteille.

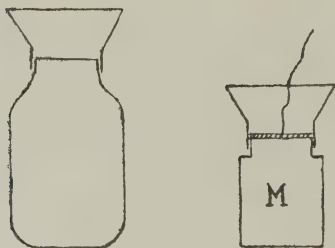
Je n'ai pas toujours eu à me louer de l'emploi de ce dispositif. Il arrive fréquemment que lors de la mise à feu le collodion seul brûle. De plus, lorsque le flacon renferme des substances volatiles qui dissolvent le collodion, la pellicule se ramollit rapidement et souvent se déchire; le liquide s'évapore dans la bombe et l'opération est perdue.

Après de nombreux tâtonnements, je me suis arrêté à un dispositif qui m'a donné d'excellents résultats et que je crois avantageux de décrire.

J'ai remplacé l'anneau de platine de la fiole de Langbein par un petit entonnoir en platine. Sa partie cylindrique, de 5 millimètres de hauteur, s'adapte exactement au goulot de la fiole, goulot dont la portion cylindrique n'a que 3 millimètres de hauteur environ. La partie conique de l'entonnoir a environ 7 millimètres de hauteur et 15 millimètres de diamètre à la base supérieure. La fermeture de la bouteille est assurée par une lamelle de naphthaline, qu'on réalise de la manière suivante :

On place l'entonnoir sur un petit mandrin en cuivre bien poli M, présentant à 2 millimètres de son extrémité un ressaut destiné à maintenir l'entonnoir. On chauffe ensuite légèrement celui-ci et l'on y coule une petite quantité de naphthaline, de manière à remplir la cavité

cylindrique sur une hauteur de $\frac{1}{2}$ à 1 millimètre (voir figure).



Dans la naphthaline encore fondue, on plonge rapidement l'extrémité d'un fil de coton, de 5 à 6 centimètres de long et dont on a établi le poids au préalable.

La naphthaline, en se figeant, fixe le fil. On sépare alors l'entonnoir du mandrin. Si celui-ci est bien propre, la naphthaline n'y adhère pas.

On pèse ensuite l'entonnoir ainsi préparé; connaissant le poids de la pièce de platine et celui du fil, on en déduit celui de la naphthaline.

L'entonnoir muni de son opercule est placé sur la fiole renfermant le liquide que l'on veut brûler. En pressant légèrement, on engage le bord tranchant du goulot de la bouteille dans la naphthaline et l'on assure une fermeture absolument hermétique.

Pour obtenir la mise à feu, la fiole étant mise en place dans le support dont est muni le couvercle de la bombe, on noue l'extrémité libre du fil de coton autour d'un fil de platine très fin, tendu entre les deux tiges de platine du couvercle.

L'inflammation s'obtient comme d'habitude en lançant un courant électrique à travers le fil, lequel est porté à l'incandescence, enflamme le coton et fond au point d'attache de celui-ci; le courant s'interrompt ainsi automatiquement. La quantité de chaleur introduite dans la bombe pour provoquer l'incandescence du fil de platine est négligeable.

Les avantages de cette disposition sont les suivants : 1° il ne se produit pas de ratés dans l'inflammation; 2° la naphthaline en combustion tombant dans le liquide à brûler en assure la mise à feu.

Dans les calculs, il fut naturellement tenu compte de la chaleur dégagée par cette combustion auxiliaire.

La chaleur de combustion du fil de coton servant de mèche avait été établie une fois pour toutes; elle était de 5992 calories par gramme.

Dans la combustion des substances organiques fluorées, tout l'halogène passe à l'état d'acide fluorhydrique, dont j'ai assuré l'absorption en introduisant dans la bombe 50 centimètres cubes d'eau, quantité considérable par rapport à l'acide fluorhydrique formé. J'ai employé un poids d'eau aussi important afin de pouvoir faire entrer dans les calculs relatifs à la chaleur de formation, la grandeur thermique constante $HFl.Aq.$

Avant d'entamer l'étude des chaleurs de combustion des composés fluorés, je me suis assuré, par des dosages gravimétriques, que dans les combustions exécutées dans l'oxygène comprimé, le fluor se retrouve intégralement sous forme d'acide fluorhydrique dans l'eau que renferme la bombe.

C'est ainsi que dans une combustion faite avec

2 grammes de trifluortoluol, l'un des composés les plus riches en fluor que j'aie étudiés, j'ai trouvé 38.85 % de fluor, alors que la théorie en exige 39.04. Avec l'alcool bifluoré, qui renferme 47.05 % de fluor, j'ai obtenu, dans une combustion faite avec 5 grammes de produit, 46.87 % de fluor.

La formation d'acide fluorhydrique a pour conséquence une légère augmentation dans la durée de la période de combustion. Après l'ascension rapide du thermomètre pendant la période de déflagration, on constate que la chute du thermomètre ne prend pas aussi rapidement que dans les combustions habituelles l'allure régulière qui caractérise le refroidissement par rayonnement. Ce fait est dû à la perturbation dans le refroidissement qu'amène la dissolution de l'acide fluorhydrique.

La durée de la combustion n'est cependant pas augmentée considérablement; je n'ai jamais dépassé trente-cinq minutes, y compris la période préparatoire et la période de refroidissement régulier, dont l'observation sert à établir le terme de correction.

Pour connaître la quantité d'acide nitrique formée dans la combustion, j'ai titré l'eau acidulée que renfermait la bombe après combustion. Le seul indicateur qui convienne en présence de HFl est la phénolphtaléine. Il faut donc, avant de commencer le titrage, chasser l'acide carbonique dissous que renferme l'eau. Pour éviter de perdre par évaporation une partie de l'acide fluorhydrique, j'ajoute, avant de chauffer, une quantité de potasse titrée suffisante pour transformer l'acide fluorhydrique en fluorure acide de potassium. Je porte alors lentement le liquide jusqu'au voisinage de sa température d'ébullition

et j'achève le titrage. Le titre en acide nitrique s'obtient en défalquant du titre total le titre en acide fluorhydrique, déduit de la quantité de composé fluoré brûlée. Dans un grand nombre d'expériences, j'ai d'ailleurs contrôlé la combustion en dosant gravimétriquement le fluor sous forme de CaFl_2 .

Toutes les substances que j'ai brûlées ont été très soigneusement purifiées et analysées. Malgré les précautions prises, l'acide difluoracétique renfermait 0.004 d'eau, dont il a été tenu compte dans le calcul des chaleurs de combustion.

Les chaleurs de formation ont été déduites des chaleurs de combustion en ramenant à l'état initial : carbone diamant, fluor, hydrogène et oxygène gazeux.

Les chaleurs de formation des produits de combustion que j'ai fait intervenir dans les calculs sont celles fournies par Berthelot : soit 94.3 cal. pour CO_2 , 69 cal. pour l'eau, 50.3 pour HFl . Aq.

Les composés fluorés étudiés sont les suivants :

Trifluortoluol	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CFl}_3$.
Acide m. trifluortoluique.	$\text{Fl}_3\text{C}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H}$
Acide fluoracétique . . .	$\text{CH}_2\text{Fl}.\text{CO}_2\text{H}$
Fluoracétate d'éthyle . .	$\text{CH}_2\text{Fl}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$
Alcool bifluoré	$\text{CHFl}_2.\text{CH}_2\text{OH}$
Acétate de difluoréthyle .	$\text{CHFl}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{CH}_3$
Acide difluoracétique . .	$\text{CHFl}_2.\text{CO}_2\text{H}$
Difluoracétate d'éthyle. .	$\text{CHFl}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$

Trifluorotoluol $C_6H_5 \cdot CF_3$. Poids moléculaire : 146.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphthaline.	Poids du fil.	Poids du colloïdum.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	p_n (corrige).	p_l (corrige)	$p_n - p_l$.	$\Sigma \Delta l$.	Correction totale pour naphthaline, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion mo- léculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	4gr37348	0gr0893	0gr0036	—	2724.92	20.302	47.348	2.984	0.031	589.22	5552.4	
2	4gr3267	0gr0778	0gr0031	—	2724.50	49.752	46.820	2.932	0.055	765.23	5557.3	
3	4gr1346	0gr4435	0gr0032	—	2730.93	49.696	47.026	2.670	0.024	4082.78	5544.6	
4	4gr3277	—	0gr0035	0gr0029	2723.85	20.284	47.489	3.095	0.018	22.29	5536.4	
Moyenne :											5547.7	809.96

La combustion 4 a été faite avec un produit différent de celui ayant servi aux trois premières.

Chaleur de combustion sous pression constante. . . 810.25 cal.

Chaleur de formation. 69.75 cal.

Acide m. trifluorotoluïque $\text{CFI}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Poids moléculaire : 190.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de camphre.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	P_n (corrige).	P_l (corrige).	$\text{P}_n - \text{P}_l$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction camphre, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion mo- léculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	1gr3783	0gr1618	0gr0044	—	2718.55	49.967	47.282	2.685	0.0204	4528.29	4227.2	Moy. de 2 et 3 4248.4 807.19
2	1gr 0023	0gr1662	0gr0032	—	2730.74	49.4436	47.049	2.4246	0.006	4558.94	4247.6	
3	0gr9283	0gr1562	0gr0038	—	2718.05	49.2065	47.224	4.9856	0.0075	4492.44	4249.2	

L'échantillon 1 avait été purifié par distillation; les échantillons 2 et 3 ont été en outre sublimés. Je les considère comme plus purs; c'est pourquoi j'ai pris la moyenne des deux chaleurs de combustion qu'ils m'ont fournies.

L'acide trifluorotoluïque étant solide, a été brûlé dans une capsule; son inflammation a été assurée par une amorce de camphre.

Chaleur de combustion sous pression constante. . . 806.90 cal.
Chaleur de formation 167.2 cal.

Acide fluoracétique $\text{CH}_2\text{Fl.CO}_2\text{H}$. Poids moléculaire : 78.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphaline.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	Σn (corrige).	Σ_1 (corrige).	$\Sigma n - \Sigma_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour naphaline, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories.	Chaleur de combustion mo- léculaire sous volume constant (en grandes calories)
1	4gr37845	0gr1828	0gr0036	—	2744.02	49.6684	47.5753	2.0931	0.064	1785.45	2192.9	
2	4gr9305	4gr1509	0gr0027	—	2733.50	48.5824	46.5054	2.0744	0.0125	4477.41	2189.7	
3	4gr7442	0gr1874	0gr003	—	—	47.6823	45.634	2.0483	0.0482	4829.76	2197.7	
											Moyenne :	171.08
											2193.4	

Chaleur de combustion sous pression constante . . . 170.79 cal.

Chaleur de formation 137.11 cal.

Fluoracétate d'éthyle $\text{CH}_2\text{F} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Poids moléculaire : 106.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphthaline.	Poids du fil.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	S_n (corrigé).	S_1 (corrigé).	$\text{S}_n - \text{S}_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour naphthaline, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion mo- léculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	1gr4237	—	0gr0052	0gr0002	2314.30	21.2121	18.6404	2.3717	0.0138	30.45	4726.3	
2	1gr0744	—	0gr0055	0gr0006	2685.77	20.241	18.343	1.898	0.0159	30.07	4756.3	
3	1gr2010	—	0gr0049	0gr0008	2573.35	20.9016	18.7615	2.1401	0.011	30.01	4740.7	
4	1gr2186	—	0gr0059	0gr001	2703.83	20.606	18.465	2.141	0.006	31.31	4738.9	
5	1gr2758	—	0gr0055	0gr0005	2699.30	20.210	18.4392	2.0708	0.0103	34.30	4748.2	
6	1gr8600	0gr0484	0gr0033	—	2729.6	20.608	17.207	3.401	0.0371	497.72	4733.9	
Moyenne :											4744.1	502.55

Chaleur de combustion sous pression constante . . . 502.84 cal.
 Chaleur de formation. 131.66 cal.

Alcool biftuoré $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Poids moléculaire : 82.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphthaline.	Poids du fl.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	φ_1 (corrigé).	φ_2 — φ_1 .	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour naphthaline, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion mo- léculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	1gr5409	—	0gr0036	0gr0023	2726.62	48.746	4.694	0.003	30.53	2984.8	
2	1gr4695	—	0gr0044	0gr0032	2726.50	47.899	4.6253	0.004	39.21	2988.3	
3	1gr4727	—	0gr0044	0gr0007	2726.21	47.8982	4.6275	0.0004	25.41	2999.7	
4	1gr9640	0gr1704	0gr0042	—	2728.2	20.522	2.734	0.031	4652.4	2999.5	
5	2gr086	0gr1163	0gr0032	—	2725.65	20.2419	2.6959	0.029	1144.2	3008.9	
										Moyenne : 2996.2	245.7

Chaleur de combustion sous pression constante . . . 245.7 cal.

Chaleur de formation 111.9 cal.

Acétate de difluoréthyle. $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{O.CO.CH}_3$. Poids moléculaire : 124.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphthaline.	Poids du fl.	Poids du collodion.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	Σ_n (corrige).	Σ_1 (corrige).	$\Sigma_n - \Sigma_1$.	$\Sigma\Delta$.	Correction totale pour naphthaline, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion mo- léculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	2gr1445	0gr0845	0gr0030	—	2729.38	20.2505	47.4036	3.1469	0.0457	822.05	3678.7	
2	2gr4464	0gr1239	0gr0028	—	2733.43	22.9098	49.2674	3.6424	0.0902	4221.31	3669.6	
3	4gr9875	0gr1048	0gr0034	—	2737.97	20.613	47.606	3.007	0.0341	4029.76	3674.5	
											Moyenne : 3673.27	455.48

Chaleur de combustion sous pression constante. . . . 456.06 cal.

Chaleur de formation. 159.8 cal.

Je ne suis pas parvenu à obtenir l'inflammation de l'acide difluoracétique par la chute de naphtaline en combustion dans ce liquide. J'ai réussi à provoquer la combustion en plaçant dans la fiole de platine un petit rouleau de papier à filtrer, servant de mèche et sur lequel venait tomber la naphtaline enflammée. Le papier employé était du papier lavé aux acides chlorhydrique et fluorhydrique, soigneusement dégraissé et séché pendant un jour à l'étuve. La chaleur de combustion de ce combustible auxiliaire était de 4475 cal. au gramme. Le poids d'acide difluoracétique indiqué au tableau est le poids réel d'acide contenu dans l'échantillon (voir plus haut).

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids du papier.	Poids de naphtaline.	Poids du fl.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	Q_p (corrige).	Q_1 (corrige).	$Q_p - Q_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour papier, naphtaline, fl et acide nitrique	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites ca- lories).	Chaleur de combustion mo- léculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	3gr3962	0gr2082	0gr4058	0gr0029	2727.38	49.5262	47.090	2.4362	0.0451	1910.72	4405.5	
2	3gr0588	0gr1775	0gr0545	0gr0038	2727.83	49.9137	47.848	2.0657	0.023	1386.77	4409.6	
3	2gr4343	0gr1771	0gr0623	0gr003	2729.45	49.796	48.070	4.726	0.0276		4407.9	
											Moyenne :	135.14
											4407.7	

Chaleur de combustion sous pression constante . . . 135.43 cal.

Chaleur de formation. 152.77 cal.

Numéro.	Poids de substance (ramené au vide).	Poids de naphthalène.	Poids du fil.	Valeur en eau du calorimètre plus oxygène.	Σn (corrigé).	Σ_1 (corrigé).	$\Sigma n - \Sigma_1$.	$\Sigma \Delta t$.	Correction totale pour naphthalène, fil et acide nitrique.	Chaleur de combustion par gramme sous volume constant (en petites calories).	Chaleur de combustion mo- léculaire sous volume constant (en grandes calories).
1	2gr1901	0gr0730	0gr003	2730 80	20.687	47.484	3.203	0.0449	694.36	3725.5	
2	2gr1853	0gr0734	0gr0033	2729.62	20.7461	47.548	3.4981	0.0436	693.67	3731.8	
3	1gr5320	0gr0527	0gr0033	2730.53	49.7826	47.5440	2.2386	0.0353	517.74	3726.6	
										Moyenne :	463.26
										3727.9	

Chaleur de combustion sous pression constante . . . 463.84 cal.

Chaleur de formation. 152.04 cal.

Le tableau suivant permet la comparaison des chaleurs de formation des dérivés fluorés étudiés avec celles des composés hydrogénés correspondants.

FORMULES	Chaleurs de formation en grandes calories	Différence des chaleurs de formation.	Variation dans la chaleur de forma- tion provoquée par la substitution d'un atome d'hydrogène par le fluor.
$C_6H_5 \cdot CH_3$	2.3	67.45	22.48
$C_6H_5 \cdot CFl_3$	69.75		
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ 4.3	93.9	67.72	22.57
$CFl_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ 4.3	166.62		
$CH_3 \cdot CO_2H$ } solides	149.7	17.41	17.41
$CH_2Fl \cdot CO_2H$ }	137.44		
$CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	146.1	15.56	15.56
$CH_2Fl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	131.66		
$CH_3 \cdot CH_2OH$	69.9	42.0	21.
$CHFl_2 \cdot CH_2OH$	111.9		
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$	146.1	42.3	24.15
$CHFl_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$	159.8		
$CH_3 \cdot CO_2H$ } liquides	117.2	35.57	17.78
$CHFl_2 \cdot CO_2H$ }	152.77		
$CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	146.1	35.94	17.97
$CHFl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	152.04		
$CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	146.1	43.7	21.88
$CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHFl_2$	159.8		

S'il serait prématuré de déduire de ces données, encore trop peu complètes, des conclusions générales sur l'énergie dégagée dans la fixation du fluor sur le carbone, l'examen de ce tableau nous fournit cependant quelques observations intéressantes.

Nous reconnaissons tout d'abord que le voisinage immédiat de l'oxygène a une influence déprimante sur l'énergie dégagée dans la substitution du fluor à l'hydrogène. Nulle dans l'acide m. toluïque, où le méthyle et le carboxyle sont fort distants l'un de l'autre, et dans lequel la métaposition paralyse l'influence de voisinage, cette action devient très manifeste pour les dérivés fluorés de l'acide acétique. Il semble que ce soit surtout l'oxygène carbonyle du carboxyle qui intervienne, comme le montre fort bien la comparaison entre les données thermiques fournies par les deux corps isomères : l'acétate de difluoréthyle et le difluoracétate d'éthyle (*).

Pour l'alcool bifluoré et l'acétate de difluoréthyle, comparés aux dérivés hydrogénés correspondants, la différence de 21 cal. se rapproche de 22.5, écart trouvé entre les chaleurs de formation du trifluortoluol et de l'acide trifluortoluïque d'une part, le toluol et l'acide m. toluïque, d'autre part.

Il semble, en outre, que la préexistence d'un atome de fluor sur l'atome de carbone, siège d'une nouvelle

(*) Il n'est donc pas indifférent que dans un éther composé le fluor soit fixé dans le radical acide ou dans le radical alcoolique. On sait qu'il n'en est pas de même pour le méthyle : il a été démontré par J. Thomson que le formiate d'éthyle et l'acétate de méthyle, le propionate de méthyle et le formiate de propyle ont des chaleurs de formation très voisines. L'acétate d'éthyle fait exception à cette règle.

substitution fluorée, n'influe pas sur la variation d'énergie conséquente à cette substitution, ainsi que le démontrent les données thermiques relatives aux acides acétique, mono-fluoracétique et difluoracétique.

Nous remarquons encore que la différence entre les chaleurs de formation de l'acide difluoracétique et de l'acide acétique est la même que celle que présentent les éthers éthyliques de ces deux acides. La substitution de l'hydrogène basique par l'éthyle ne paraît donc pas influencer l'affinité du fluor pour le carbone du radical acide.

De même, entre l'acétate de difluoréthyle et l'acétate d'éthyle existe la même relation thermochimique qu'entre l'alcool difluoré et l'alcool. Ici c'est la chaleur de formation des radicaux alcooliques qui intervient seule.

L'acétate et le difluoracétate d'éthyle sont irréguliers; la différence entre leurs chaleurs de formation n'est que de 15.56 cal., tandis qu'elle atteint 17.41 cal. pour les deux acides. Il ne sera peut-être pas inutile de rappeler ici combien l'acétate d'éthyle est aberrant au point de vue thermochimique, au point que J. Thomson (*) croit qu'il y aurait lieu de lui assigner une structure différente de celle des autres éthers haloïdes.

Des anomalies du même genre, mais de signe contraire, se retrouvent d'ailleurs chez les dérivés chlorés de l'acide acétique. La chaleur de formation de l'acide chloracétique est supérieure de 6.2 cal. à celle de l'acide acétique : la différence s'élève à + 13.6 cal. pour les éthers de ces acides.

L'écart entre les chaleurs de formation des combinai-

(*) THOMSON, *Thermochemische Untersuchungen*, t. IV, p. 340.

sons fluorées et hydrogénées est en moyenne de 20 calories. La substitution fluorée par l'action directe du fluor sur le composé hydrogéné dégagerait donc environ $20 + 38.5 = 58.5$ calories par atome d'hydrogène remplacé.

Cet effet thermique énorme nous fait concevoir aisément pourquoi le fluor réagit avec une telle violence sur les substances organiques. L'élévation de température considérable que détermine la substitution donne à la réaction une vitesse explosive et la molécule organique est détruite complètement à la haute température à laquelle elle est portée.

Dans un prochain travail, je donnerai les chaleurs de combustion d'une série de composés fluorés à fonction basique, ainsi que de combinaisons aromatiques portant l'atome du fluor sur le noyau.

Université de Gand, Laboratoire de chimie générale.
Gand, le 4^{er} juillet 1906.

Le sac embryonnaire de Phaseolus vulgaris;
par C. De Bruyne, professeur à l'Université de Gand.

I. — Structure de l'albumen.

On admet assez généralement que la graine de *Phaseolus vulgaris* ne possède qu'un rudiment d'albumen, sous la forme de noyaux répandus dans un plasmode pariétal; il constituerait ainsi une sorte d'*article* contre la paroi interne du sac embryonnaire. Cette opinion, établie d'abord par Strasburger dans la première et dans la deuxième édition de son mémoire classique sur la for-

mation et la division cellulaires (14, p. 107), a été reproduite dans les traités généraux de botanique. C'est ainsi que Van Tieghem dit à la page 877 de son livre que le sac embryonnaire des Viciées et de *Phaseolus* « demeure une cellule à noyaux multiples, jusqu'à ce que l'embryon le remplisse complètement », et que Belzung, parlant du haricot, à la page 927 de son édition de 1900, proclame que l'albumen ne s'organise pas en tissu cellulaire. De son côté, le professeur L. Guignard, qui a fait de l'embryogénie des Légumineuses l'objet de recherches remarquables (8), se range également à cette manière de voir et la confirme encore dans son travail de 1893 (9, p. 310).

Tel est, en effet, le cas du jeune sac embryonnaire du haricot, où, à peine la fécondation achevée, se tracent les premiers linéaments de l'albumen : l'embryon, qui s'ébauche, plonge de toutes parts dans un plasmode parsemé de noyaux, sauf du côté supérieur où le suspenseur, implanté sur le sommet, le fixe au canal micropylaire (pl. II, fig. 1). Mais, à un stade un peu plus avancé, quand l'embryon se montre déjà sous la forme globulaire, on voit se dessiner nettement, dans la partie avoisinante de ce plasmode, des limites cellulaires, alors que, sur tout le reste du contenu du sac, les délimitations sont beaucoup moins prononcées (pl. II, fig. 1).

Presque dès le début donc, on constate dans le contenu du sac embryonnaire une différenciation : d'une part, un tissu parfaitement caractérisé enveloppant l'embryon, et de l'autre, un protoplasme pariétal parsemé de noyaux et à peine divisé en territoires cellulaires.

A un stade plus avancé (pl. I, fig. 4 et 5), je retrouve la même disposition, avec cette différence toutefois que le tissu et le plasmode ne sont plus en continuité l'un avec

l'autre : l'amas tissulaire forme autour de l'embryon un capuchon non interrompu, qui, par ses bords libres, vient chevaucher sur la couche plasmodique, mais en reste absolument indépendant. J'aurai à compléter cette description dans les pages qui vont suivre, car la différenciation dont s'agit ne me paraît pas avoir fixé l'attention des auteurs et il sera nécessaire d'y revenir avec quelques détails.

II. — Développement de l'albumen.

Voici un sujet que déjà un grand nombre d'anatomistes ont traité. Strasburger, s'occupant de la formation de l'albumen dans la graine du haricot, crut encore en 1876 (14) à une formation libre de noyaux, dans le sens d'une cristallisation, ainsi que l'entendait autrefois Schwann; mais en 1879 (15, p. 266), il reconnut à ces noyaux, ainsi qu'il l'avait démontré peu de temps auparavant pour les antipodes des Angiospermes, une dérivation par division de noyaux préexistants; toutefois, comme il n'admettait pas l'existence de cloisons de séparation entre les territoires cellulaires, l'accroissement de l'albumen consistait, d'après lui, en une *multiplication nucléaire suivie d'une augmentation quantitative correspondante de la masse plasmodique*. Telle est aussi l'opinion de Göbel (7, pp. 444 à 446); il dit, en effet, que dans la paroi du sac embryonnaire de la plupart des Dicotylédonées et des Monocotylédonées, les éléments dérivés du noyau du sac embryonnaire vont constituer une couche unique et que la formation des *cellules* ne commence *que quand l'accroissement du sac s'est arrêté*. Reprenant comme objet d'étude la graine

de *Corydalis cava*, déjà entreprise par Strasburger, Tischler arrive à un résultat analogue (17).

J'ai déjà établi ci-dessus que les délimitations cellulaires se montrent chez *Phaseolus* dès le début de la formation de l'albumen : c'est dire que mes résultats ne me permettent pas de me rallier à l'opinion de ces auteurs.

A propos de l'accroissement de l'albumen, Tischler décrit dans le protoplasme pariétal une fusion de noyaux (et de nucléoles), de manière à ce qu'ils soient ainsi réunis à plusieurs en un seul par cellule ; en d'autres termes, le plasmode produirait, dans son sein, un petit nombre de cloisons séparant des territoires cellulaires qui ont chacun leur noyau unique, provenant de la fusion d'un nombre plus ou moins grand de ces éléments. Cette union secondaire se ferait, d'après l'auteur, en vue du phénomène de multiplication, parce que, ainsi que l'a démontré Strasburger, les polyénergides sont inaptes à se multiplier et à édifier ultérieurement le corps de la plante. Quoi qu'il en soit de cette opinion, le cas de fusion de noyaux ne peut pas être général, puisque Strasburger et plus tard Soltwedel en contestent l'existence chez *Corydalis lutea* et chez *C. ochroleuca*. Buscaglioni (3) ne l'admet pas davantage chez *Vicia* ni chez *Leucojum* où se produiraient, au contraire, des cellules multinucléées, à trois, quatre, sept et même dix noyaux et plus encore. Plus tard des cloisons font leur apparition, d'abord au niveau du micropyle et ensuite de là progressivement dans la direction de la région chalazienne : les cellules multinucléées se transforment ainsi en éléments à un seul noyau.

Rien de tout cela ne se passe chez *Phaseolus*, dont les noyaux albuminiques conservent à tous les âges de la graine leur complète indépendance réciproque : avant et après que sont nées les cloisons, on voit les cellules nettement délimitées, conservant leur forme, le plus souvent sphérique ou polyédrique, et ne manifestant jamais une tendance à la fusion. Il n'y a pas davantage des cellules multinucléées : certes, aux premiers stades de sa formation, l'albumen est représenté par un plasmode, et si l'on veut toute la masse n'est à ce moment qu'une grande cellule à plusieurs noyaux ; mais, dès que les cloisons font leur apparition, elles délimitent des territoires cellulaires uninucléés sur toute l'étendue du tissu nourricier (1).

Aussitôt que l'albumen s'est ainsi différencié en tissu, les multiplications nucléaires, qui ne se produisent que dans la partie supérieure, sont accompagnées de divisions cellulaires (pl. I, fig. 4 et 5), et les deux phénomènes ne présentent chez le haricot aucune des anomalies mitotiques signalées par Buscalioni et Tischler.

III. — Apparition de deux cavités dans le sac embryonnaire.

L'embryon se trouve vers la partie supérieure de la loge ovulaire. Il est surmonté de son suspenseur, dont les très grandes cellules tranchent nettement sur tout ce qui les environne. Sur une coupe microscopique, on distingue parfaitement une enveloppe cellulaire située entre l'épi-

(1) On peut se demander, toutefois, si la technique perfectionnée ne permettra pas un jour de découvrir, à ce stade déjà, des limites cellulaires.

thélium du tégument interne et l'embryon (pl. I, fig. 4); elle s'étend autour du globule embryonnaire, mais en reste complètement distincte. Plus loin dans la direction de la région chalazienne, elle conserve sa situation contre le tégument, et se continue avec un tissu moins distinct qui n'est autre que la partie peu différenciée de l'albumen. Le niveau irrégulier de la continuité se reconnaît aisément, grâce aux différences de ces deux parties constituant de l'albumen sur lesquelles j'aurai à m'expliquer plus loin.

Signalons encore dans l'enveloppe cellulaire, l'existence d'une assise très peu distincte, mais que les objectifs à immersion permettent de découvrir et de poursuivre sur toute son étendue : elle est constituée de cellules aplaties, qui se touchent par leurs bords, et forment, en s'unissant, une membrane ininterrompue, mais extrêmement délicate (pl. I, fig. 3, M. p.).

Mais ce n'est là que l'ébauche d'une disposition qui va s'accroissant de plus en plus, à mesure que la graine avance en âge. Pendant que l'embryon s'accroît et que progressivement le nucellus s'épuise, le sac embryonnaire acquiert des dimensions toujours plus grandes et finit par occuper toute la loge ovulaire. Une coupe faite suivant l'axe de la graine nous la montre divisée en deux cavités très nettement séparées (pl. II, fig. 2, 3, 4 et 5). L'une d'elles, tournée vers le micropyle, renferme l'embryon et je propose de l'appeler *cavité embryonnaire*; primitivement la plus petite, elle l'emportera plus tard par ses dimensions sur l'inférieure. Celle-ci, remplie d'un liquide dans lequel nagent des petits éléments histolytiques, dont j'aurai à expliquer plus loin la provenance, mérite, à mon avis, le nom de *cavité nutritive*, attendu que son

contenu devra servir à nourrir l'embryon pendant son développement.

L'intérêt de la présente communication réside principalement dans l'étude de la constitution des parois des deux cavités ainsi que dans la recherche de leur origine et de leur destinée. Je compte examiner séparément chacune de ces questions.

Mais, avant d'aller plus loin, je tiens à déclarer qu'il n'y a pas lieu de confondre les deux cavités séminales de *Phaseolus* avec ce que l'on a décrit sous ce nom chez d'autres végétaux.

En 1893, L. Guignard (9, p. 243) signala dans le sac embryonnaire de certaines Labiées (*Hyssopus officinalis*, *Leonurus cardiaca* et *Sideritis hyssopifolia*) un étranglement séparant nettement deux cavités. L'une, située du côté micropylaire, loge, outre le sommet du suspenseur, quelques noyaux d'albumen en voie de dégénérescence; elle sera refoulée plus tard par la masse de l'albumen, qui s'accroît dans la direction du micropyle. L'autre, tournée vers la région chalazienne, renferme l'embryon plongé au sein de l'albumen.

Tout autres sont les choses chez *Phaseolus* : en effet, l'embryon y est situé dans la cavité supérieure qui, j'aurai l'occasion de le démontrer, est entourée elle-même d'albumen, mais n'en renferme aucune trace (pl. II, fig. 2, 3, 4 et 5). Loin de se rétrécir et de disparaître à la longue, comme chez les Labiées, elle augmente ses dimensions au fur et à mesure que son contenu — l'embryon — s'accroît lui-même. Il en est tout autrement pour la cavité inférieure qui, au lieu de renfermer l'embryon, comme

c'est le cas chez les Labiées, ne contient que des matières nutritives et, après avoir atteint des dimensions considérables, sera progressivement défoncée, refoulée et finalement aplatie par l'autre. De plus, les deux cavités des Labiées sont unies par un détroit que traverse le suspenseur; dans le haricot, au contraire, elles sont complètement séparées et le suspenseur, au lieu de les joindre, se trouve fixé au sommet de la supérieure. Les deux cas ne sont donc absolument pas assimilables.

Il n'y a pas lieu davantage de confondre la particularité qui nous intéresse chez *Phaseolus* avec ce que Guignard signale chez les Géraniacées (9, p. 307). Le sac embryonnaire de l'ovule campylotrope des plantes de cette famille a l'aspect d'une cornue à col formant coude avec le ventre. Ce col loge un suspenseur massif qu'enveloppe complètement une assise de cellules d'albumen. L'embryon, au contraire, réside dans la partie supérieure de la grande cavité (le ventre), dont les parois sont constituées d'un albumen à noyaux libres dans un protoplasme pariétal. Pas n'est besoin d'insister longuement sur les différences marquées. En effet, il suffira de dire que si ce col et ce ventre peuvent être considérés comme formant deux cavités : 1° celles-ci communiquent entre elles, et 2° la supérieure ne loge que le suspenseur, tandis que l'embryon est fixé dans l'inférieure.

Un grand nombre d'auteurs ont décrit dans le sac embryonnaire de plusieurs familles de Gamopétales la formation, par étranglement, de deux chambres annexes, l'une supérieure, la *micropylaire*, et l'autre la *chalazienne*. Elles peuvent prendre un développement égal ou inégal, sont toujours situées aux deux pôles opposés du sac et

communiquent l'une et l'autre avec lui. L'embryon et son albumen sont exclusivement logés dans le sac, tandis que les deux chambres renferment quelques très grands noyaux, soit libres, soit intracellulaires. Lorsque le sac embryonnaire a atteint son complet développement, les cavités et leur contenu entrent en dégénérescence. Quelques anatomistes, tels que Merz (10), M^{me} Gabrielle Balicka Iwanowska (1), Billings, Peltrisot (12) et d'autres, constatant que les tissus environnants, dans lesquels pénètrent ces organes, subissent des destructions histolytiques, ont décrit chacun de ces derniers comme une sorte de *suçoir* (Haustorium) au moyen duquel le sac embryonnaire se pourvoit de matériaux nutritifs. La description que je reproduis ici en résumé doit déjà suffire pour faire comprendre, sans autre explication, que cette dernière espèce de cavité n'a rien de commun avec ce que je décris dans la graine de *Phaseolus* et qui semble avoir échappé à M. Guignard. En effet, à la page 134 de son grand ouvrage de 1881, il dit que « les noyaux se multiplient (il n'admet pas l'existence de territoires cellulaires) à tel point qu'ils semblent parfois se toucher dans la région micropylaire. Plus bas, il n'est pas rare de les voir acquérir un volume et un aspect tels, qu'on s'explique comment on a pu les prendre pour des cellules et considérer leur nucléole comme le noyau lui-même. Dans la partie inférieure surtout, leur destruction se manifeste, etc. » Il résulte de cette citation que l'auteur n'a point fait la distinction des parties constituantes (le tissu et les deux cavités) de l'albumen du haricot.

IV. — Anatomie et genèse des parois des deux cavités.

Reprenons chacune des deux cavités pour faire l'étude de leur paroi respective.

Quand apparaissent les délimitations cellulaires dans le plasmode albuminique initial, elles sont le moins prononcées dans la partie chalazienne (pl. I, fig. 1); plus tard, quand les deux cavités sont complètement édifiées, les cloisons de séparation ont disparu à ce niveau et la paroi y rappelle dès ce moment, par sa structure, ce que l'on a l'habitude de considérer comme un albumen plasmodique, un article constitué par une couche de protoplasma pariétal, parsemé de noyaux libres (pl. I, fig. 4 et 5). Depuis la première ébauche de cette cavité, aucune division, ni cellulaire ni nucléaire, ne se produit plus dans la paroi et les noyaux y sont le siège de nombreuses modifications morphologiques que nous aurons à examiner tantôt. Le reste est constitué d'une vacuole remplie d'un liquide dans lequel nagent, en petites quantités, des parties solides provenant du plasmode pariétal.

Le *tissu* de l'albumen, ainsi que je l'ai déjà dit, recouvre l'embryon à la façon d'un capuchon et dans sa partie inférieure, il coiffe également quelque peu la cavité nutritive, pour se terminer un peu plus bas, en s'aminissant progressivement sur les bords (pl. I, fig. 5). Entre l'embryon et la paroi de la cavité inférieure, nous trouvons une mince membrane composée exclusivement de cellules plates (pl. I, fig. 3, M. p.); un examen attentif nous fait voir que cette délicate enveloppe se continue, en réalité, à la surface interne du capuchon, avec une assise

d'éléments semblables, qui limitent l'albumen du côté de l'embryon. Il faut naturellement y voir, au point de vue tant morphologique que physiologique, les continuateurs des cellules plates dont j'ai signalé plus haut la première apparition autour de l'embryon. On peut donc dire que chacune des deux cavités a sa paroi cellulaire propre, l'une, la périembryonnaire, composée de cellules plates, tandis que dans l'autre les éléments sont fusionnés en plasmode (pl. I, fig. 3, M. p. et P. p.). Ces détails achèvent de démontrer la différence fondamentale entre les cavités décrites ici et celles qui, d'après les auteurs, naissent chez d'autres végétaux par étranglement de la paroi anhyste du sac embryonnaire.

Examinons la constitution du tissu de l'albumen : elle nous permettra d'interpréter les phénomènes morphologiques qui s'y déroulent. Dès son apparition, il est le siège d'une activité multiplicatrice très grande, manifestée par la production de nombreuses figures mitotiques : cette production de nouvelles cellules détermine l'accroissement du capuchon dont le contenu, l'embryon, fixé par le suspenseur au canal micropylaire, reçoit, par cet intermédiaire, de nombreux matériaux nutritifs, et s'accroît progressivement aussi.

Déjà sur une coupe tangentielle de cette partie de l'albumen, on reconnaît que toutes les cellules n'ont pas même aspect ; mais c'est surtout la section transversale qui doit nous édifier à cet égard (pl. I, fig. 2). Elle nous démontre, en effet, que nous avons là un tissu stratifié, dont les phases évolutives successives se retrouvent dans les diverses couches, en allant de l'extérieur vers l'intérieur. Hâtons-nous de dire, cependant, que l'évolution en

question diffère selon le niveau examiné. A la hauteur où le capuchon cesse d'envelopper la cavité embryonnaire, pour passer sur l'autre, il présente sur tout le pourtour un *épaississement* qui détermine à la surface un *renflement annulaire* (fig. 4 et 5, R. a.) : la multiplication cellulaire est le plus active à ce niveau et nous y trouvons la ligne de séparation de *deux évolutions différentes* des constituants du tissu stratifié.

Les éléments profonds (externes) présentent fréquemment des figures mitotiques, qui sont beaucoup plus rares, au contraire, dans les assises supérieures (internes); il en résulte que les plus jeunes cellules sont situées dans la couche basale et que toutes les autres, à divers degrés, sont plus âgées. Dans l'albumen périembryonnaire, celles-ci quittent progressivement la forme cubique, caractéristique des jeunes, et vont s'aplatissant, depuis la profondeur jusqu'à la surface interne. On peut parfaitement suivre les progrès successifs de cette évolution, si la coupe entame bien transversalement l'épaisseur du capuchon; l'examen des figures 2, 4 et 5 de la planche I suffira pour s'en convaincre. Or ces cellules aplaties sont les éléments constitutifs de la membrane qui de toutes parts délimite intérieurement la cavité embryonnaire (pl. I, fig. 3, M. p.); cette membrane aurait donc pour origine le tissu de l'albumen qui, à cette hauteur du moins, jouerait, en dehors de ses fonctions nutritives, un rôle enveloppant et peut-être protecteur. Cette membrane, je l'ai déjà dit, n'est pas toujours facile à trouver, étant donnée l'épaisseur minime de ses constituants, dont la présence ne se reconnaît parfois que grâce au renflement déterminé par le noyau (voir pl. I, fig. 5). Quand le capuchon albuminique est quasi accolé à la surface de l'embryon (pl. II, fig. 4 et 5),

— accident de préparation, pouvant tenir à des causes multiples, — on ne peut la découvrir qu'en s'aidant de lentilles à immersion, mais ce moyen-là même devient inopérant quand, au cours des nombreuses manipulations qu'exige la technique microscopique, la section transversale de la si délicate membrane a été détruite sur une partie plus ou moins grande de son étendue. D'autres fois, au contraire, elle est si manifeste que la photographie, faite à un faible grossissement, permet déjà de la reproduire d'une manière assez distincte, parce qu'elle reste libre de toute attache (phot. 2 et 3).

A la hauteur de l'anneau d'épaississement, il est beaucoup plus aisé de poursuivre, sur des coupes sériées bien réussies, la destinée des cellules de l'albumen stratifié. Là, en effet, se côtoient les deux évolutions différentes (pl. I, fig. 4 et 5) : l'une conduit, d'après le mode que je viens de décrire, à la formation de cellules plates, qui, ici plus que partout ailleurs, se détachent nettement pour aller rejoindre leurs semblables et constituer, avec elles, la membrane enveloppante de la cavité embryonnaire ; l'autre fournit des matériaux à la paroi de la cavité inférieure, d'après un procédé qu'il nous reste à examiner. L'albumen constitue donc le *tissu générateur* d'où procèdent les parois des deux cavités.

La cavité nutritive est défoncée à son sommet par sa voisine, dont l'envahissement augmente avec le développement de l'embryon (pl. I, fig. 4 et 5, et pl. II, phot. 3 et 4). Il se produit ainsi dans la paroi, tout autour de cet enfoncement cupuliforme, une sorte de *bourrelet qui s'engage immédiatement sous l'anneau d'épaississement* (voir fig. 4 et 5, B.). Cette dernière formation est intéressante au plus haut point, parce qu'elle est le siège de phéno-

mènes cellulaires intensifs subséquents à la sortie des éléments du tissu, phénomènes qui, du reste, débutent déjà dans le tissu lui-même. En effet, au lieu que les cellules, naissant par mitose, aillent s'aplatir progressivement, ainsi que nous venons de le constater pour tout le reste du capuchon albuminique, nous les voyons, au contraire, augmenter dans toutes leurs parties constituantes et tendre à occuper un espace constamment plus grand. Au sein du cytoplasme se produit une vacuolisation progressive, et les limites cellulaires, primitivement d'une grande netteté, deviennent de moins en moins distinctes (pl. I, fig. 4), au point qu'on ne les retrouve plus qu'avec les objectifs les plus puissants et sur des préparations de tous points irréprochables. A en juger par l'aspect qu'elles offrent dans une préparation microscopique fixée et colorée, on croirait les cellules entrées dans un stade de semi-liquéfaction, car elles ont l'air de *couler* (pl. I, fig. 4 et 5) de leur siège vers la partie de la membrane qui entoure, dans leur voisinage immédiat, la vacuole nutritive. Effectivement, en poursuivant cette évolution sur des coupes en série, on constate, à en juger par l'aspect de dégénérescence progressive qu'elles montrent, qu'elles ressemblent de plus en plus à des éléments ayant perdu leur membrane limite; au contact de leurs semblables, les cytoplasmes se fusionnent et toute trace de délimitation a cessé d'exister. C'est dans cet état qu'on les voit *couler* et rejoindre graduellement le plasmode pariétal à la hauteur où il forme bourrelet sous l'anneau d'épaississement. Il serait trop long de décrire tous les détails des progrès de ce phénomène : qu'il me suffise de dire que l'on peut aisément les poursuivre sur des coupes en série et je renvoie pour le reste aux figures 4 et 5 de la

planche I. Pendant que se passe le phénomène en question, se poursuit toujours la multiplication cellulaire dont on comprend aisément le rôle. Des cellules quittant ainsi le tissu de l'albumen sont remplacées par d'autres, et les stades de l'évolution, qui attend celles-ci, sont tracés par leurs congénères plus âgées des couches dont se compose le tissu générateur à ce niveau.

De toutes parts, dès le début, l'albumen est indépendant vis-à-vis de tous les tissus qui l'entourent : vis-à-vis du tégument interne, contre lequel il range ses premières cellules, vis-à-vis de l'embryon qu'il enveloppe et dont le séparera bientôt la membrane de cellules plates et enfin vis-à-vis du suspenseur qui, dès l'origine, le gêne et l'écrase. Cette indépendance se maintient parfaitement pendant toute la durée du développement du haricot : les préparations soignées mettent ces questions absolument hors de doute. Le tissu s'interrompt au niveau de l'insertion du suspenseur sur l'embryon, mais en ce point encore il reste néanmoins complètement isolé : l'aspect des surfaces de séparation suffit le plus souvent à le démontrer. Mais ce qui peut servir de critérium décisif, à ce niveau, c'est l'ensemble des caractères de ce tissu qui tranchent parfaitement sur ceux de l'embryon et du suspenseur.

Les dispositions anatomiques que je viens de décrire existent dès que les cloisons ont fait leur apparition dans le plasmode initial entourant le globule embryonnaire, c'est-à-dire dès que celui-ci est constitué d'un nombre relativement petit de cellules et s'est fixé au canal micro-

pylaire par son appareil de suspension. Jamais elles ne font défaut, car je les ai retrouvées, sans aucune exception, sur chacune de mes très nombreuses coupes de graines de *Phaseolus*. Elles se maintiennent avec tous leurs caractères sur des ovules qui atteignent presque 9 millimètres de longueur, c'est-à-dire quand déjà les cotylédons ont acquis un très grand développement. La seule différence qui se produit alors consiste en ce fait que la cavité embryonnaire, longtemps la plus petite, s'accroît progressivement au fur et à mesure qu'augmentent les dimensions de son contenu : elle refoule la paroi de sa voisine qui, devenue finalement une vacuole aux parois accolées, se moule sur elle à l'instar d'une enveloppe à double paroi. Pendant que se produisent ces modifications d'ordre secondaire, le tissu générateur se maintient et poursuit son œuvre continue d'édification.

V. — Interprétation physiologique.

Il me reste à passer à l'interprétation du rôle physiologique qui revient à l'albumen de *Phaseolus*. Les résultats fournis par l'étude morphologique des pages précédentes nous prouvent que le tissu du capuchon livre les membranes des cavités embryonnaire et nutritive. Il ne semble pas qu'en dehors de ce rôle générateur, cet organe ait une autre fonction à remplir *directement*, étant donné qu'il ne contracte aucun rapport avec des tissus voisins. Tout au plus se pourrait-il que le suspenseur, qui, à la hauteur du micropyle, épuise des tissus ovulaires au profit de l'embryon, lui en cédât une partie, et je serais d'autant plus disposé à le croire que dans le

voisinage immédiat de cet organe, les cellules de l'albumen diffèrent quelque peu, par leurs dimensions plus grandes, de leurs congénères situées à d'autres niveaux.

Mais le rôle physiologique réservé aux dérivés de l'albumen paraît mieux convenir pour une interprétation sur la foi de préparations microscopiques. Les cellules de ce tissu qui se destinent à passer dans l'enveloppe de la cavité supérieure, subissent, à côté de processus morphologiques, de nombreuses transformations chimiques : le protoplasme, dont la quantité diminue, ne manifeste plus les mêmes affinités vis-à-vis des agents tinctoriaux et, quand le corps cellulaire a pris la forme plate, le tout se transforme en une sorte de squame avec un renflement très peu prononcé du côté du noyau (pl. I, fig. 4 et 5). Pareilles cellules ne peuvent apporter au germe de la future plante, qu'elles contribuent à envelopper, aucun des matériaux formatifs nécessaires, et il semble que la membrane dont elles se préparent à faire partie ne pourra jamais jouer qu'un rôle enveloppant (protecteur?). Tant que dure et fonctionne le suspenseur, l'embryon peut recevoir, par cette voie, des éléments nécessaires à son accroissement ; mais cet organe transitoire une fois résorbé, la membrane en question étant complète sera interposée entre l'embryon et les réserves nutritives, d'où qu'elles viennent. C'est ainsi que, dès le début déjà de l'évolution séminale, nous la voyons séparer l'embryon de la grande cavité dont les parois jouent un rôle essentiel dans l'alimentation. Dès lors on peut se demander si celui de la dite membrane est *purement passif* et n'est pas plutôt *de nature osmotique*.

Je dois avouer que je n'ai pas porté mes investigations dans cette direction, mais je compte bien le faire pro-

chainement, parce qu'il me paraît intéressant d'éclaircir ce point.

On l'a vu, les phénomènes qui préparent les cellules du renflement annulaire à aller faire partie de la couche d'albumen plasmodique, débutent également déjà dans le tissu générateur : ils sont de nature régressive et iront s'achever dans la paroi de la cavité inférieure pl. I, fig. 4 et 5).

Ces cellules une fois glissées hors du tissu et jusqu'au contact du protoplasma pariétal de la cavité inférieure, leurs dernières traces de délimitation disparaissent graduellement et la fusion est bientôt complète. La vacuolisation, commencée depuis quelque temps déjà, se poursuit progressivement, quoique avec quelque habitude on parvienne à reconnaître, encore pendant un certain temps, la masse nouvelle qui est venue se joindre à l'*article* pariétal. Sa dégénérescence, en effet, est en retard sur celle des éléments qui l'y ont précédée, et un examen attentif permet d'en reconnaître les stades progressifs sur la paroi vacuolaire à partir du bourrelet annulaire.

Les phénomènes histolytiques qui se déroulent dans la paroi vacuolaire sont du plus haut intérêt, mais je renonce à les décrire pour ne pas allonger outre mesure la présente communication. Je me contenterai de dire qu'ils conduisent graduellement à la transformation complète du cytoplasme et du noyau, aboutissant à leur liquéfaction : dans cet état, ceux-ci vont augmenter le contenu nutritif de la cavité inférieure, dont jusqu'à ce moment ils ont contribué à former la paroi. Mais les phénomènes en question étant progressifs, il faut s'attendre à voir celles des cellules qui y sont arrivées les

premières, atteindre cet état final avant d'autres et déterminer, par leur départ de la couche pariétale, un vide bientôt comblé, parce que tant que dure le tissu générateur, il produit de nouvelles cellules destinées à glisser dans le bourrelet et à entrer depuis ce niveau dans la constitution de la paroi vacuolaire.

Si cette manière de voir est exacte, il faut admettre nécessairement que les nouveaux apports amenés à la hauteur du bourrelet plasmodique y exercent une pression qui se transmet de proche en proche à toutes les particules de la couche *articulaire* semi-fluide. Celle-ci, d'un autre côté, en subit une autre, de l'intérieur vers l'extérieur, de la part du liquide qui remplit l'espace vacuolaire, ce qui explique probablement sa situation permanente à la surface, à moins qu'elle ne soit due, pour une part, à une différence de densité. La première de ces pressions doit amener, dans un sens parallèle à la surface du sac embryonnaire, un *mouvement de glissement* des particules, qui contribue à combler les lacunes, au fur et à mesure qu'elles se produisent par le passage d'un fragment plasmodique dégénéré dans le liquide vacuolaire. Je ne puis certes donner aucune preuve matérielle directe de ce glissement, mais l'examen de la paroi vacuolaire m'apportant constamment le témoignage, d'une part de l'entrée continuelle de nouveaux apports — cellulaires — à la hauteur du bourrelet et, d'autre part, d'un degré de dégénérescence plus avancée dans les parties les plus anciennes et les plus éloignées de ce point du plasmode pariétal, je ne trouve aucune explication à ces deux phénomènes si intimement liés, qu'en supposant un transport de matériaux dû à une pression provenant de l'entrée de nouvelles cellules. Ce glisse-

ment, à tour de rôle, de cellules dans une paroi où d'autres, de même origine, les ont précédées, rappelle, du reste, le phénomène que Nicoglu (11) a décrit dans les glandes vénéneuses cutanées des Amphibiens, de même que celui que j'ai signalé moi-même dans les tubes ovariens d'Insectes (4 et 5) et dans les canalicules spermatiques de l'Hydrophile (6).

La bibliographie très étendue au sujet de la séminogénèse ne signale pas, à ma connaissance, les particularités décrites ci-dessus ; il semble cependant peu probable qu'il s'agisse là d'une disposition exceptionnelle et particulière à *Phaseolus*. Aussi je me propose d'étudier, sous ce rapport, des végétaux de groupes voisins et j'espère avoir ainsi l'occasion de compléter mes résultats actuels.

N. B. — Je crois inutile de décrire le transport du contenu de la cavité nutritive vers l'embryon, mes résultats n'ayant amené, sous ce rapport, aucune donnée nouvelle.

BIBLIOGRAPHIE.

1. Dr GABRIELLE BALICKA IWANOWSKA, *Contributions à l'étude du sac embryonnaire chez certains Gamopétales*. Flora, 1899.
2. BELZUNG, *Anatomie et physiologie végétales*, 1900.
3. BUSCALIONI, *Osservazioni e ricerche sulla cellula vegetale*. Annuario del R. Istituto botanico di Roma, vol. III, 1898.

4. Dr C. DE BRUYNE, *Contribution à l'étude physiologique de l'amatose*. Livre jubilaire dédié à CH. VAN BAMBEKE. Bruxelles, H. Lamertin, 1899.
 5. Dr C. DE BRUYNE, *De la signification physiologique de l'amatose*. Congrès de l'Association des anatomistes à Paris. 1899.
 6. Dr C. DE BRUYNE, *La cellule folliculaire du testicule d'Hydrophilus piceus*. Verhandl. der Anatom. Gesellschaft auf der 13. Versammlung in Tübingen. 1899.
 7. GÖBEL, *Organographie der Pflanzen*. 1901.
 8. GUIGNARD, *Embryogénie des Légumineuses*. Annales des sciences naturelles, 6^e sér. Bot. 1881.
 9. GUIGNARD, *Recherches sur le développement de la graine et en particulier du tégument séminal*. Journal de botanique, 1893.
 10. MERZ, *Untersuchungen über die Samenentwicklung der Utricularien*. Flora, 1897.
 11. NICOGLU, *Ueber die Hautdrüsen der Amphibien*. Zeitschr. f. wiss. Zool., Bd LVI, 1893.
 12. PELTRISOT, *Développement et structure de la graine des Éricacées*. Thèses de la Faculté des sciences de Paris, 1904.
 13. SOLTWEDEL, *Freie Zellbildung im Embryosack der Angiospermen*. Jenaische Zeitschr. f. Naturw., Bd XV.
 14. STRASBURGER, *Zellbildung und Zelltheilung*, II, 1876; III, 1881.
 15. STRASBURGER, *Neue Beobachtungen über Zellbildung und Zelltheilung*. Bot. Zeitg., 1879.
 16. STRASBURGER, *Eigene Bemerkungen zur Frage nach der doppelten Befruchtung bei den Angiospermen*. Botan. Zeitg., 1900, Heft 19 et 20.
 17. TISCHLER, *Untersuchungen über die Entwicklung des Endosperms und der Samenschale bei Corydalis cava*. Verhandl. d. naturh.-medizin. Vereins zu Heidelberg. N. F., VI. Bd, 4. Heft.
-

EXPLICATION DES FIGURES.

PLANCHE I.

FIG. 1. — Schéma de la section axiale d'un jeune ovule de *Phaseolus*.

On y distingue nettement l'embryon, l'albumen sous forme d'un tissu très dense et très lâche pour l'autre; enfin l'épithélium du tégument interne.

FIG. 2. — Section transversale de l'albumen et de l'assise cellulaire superficielle de l'embryon. On remarque distinctement la diversité des éléments constitutants de cet albumen. Leitz, obj. 7, oc. 4.

FIG. 3. — Fragment de coupe montrant les deux membranes-limites de la cavité supérieure C. S. et de la cavité inférieure C. I. — E représente la surface de l'embryon. P. p. = protoplasme pariétal. M. p. = membrane de cellules plates. Leitz, obj. $\frac{1}{12}$ immersion, oc. 4.

FIG. 4. et FIG. 5. — Deux coupes de l'albumen à la hauteur de l'épaississement annulaire : On y reconnaît des phases évolutives des cellules destinées à aller faire corps avec le plasmode pariétal. L'explication des détails se trouve esquissée dans le texte du travail. B. = bourrelet. Leitz, obj. $\frac{1}{16}$ immersion, oc. 4.

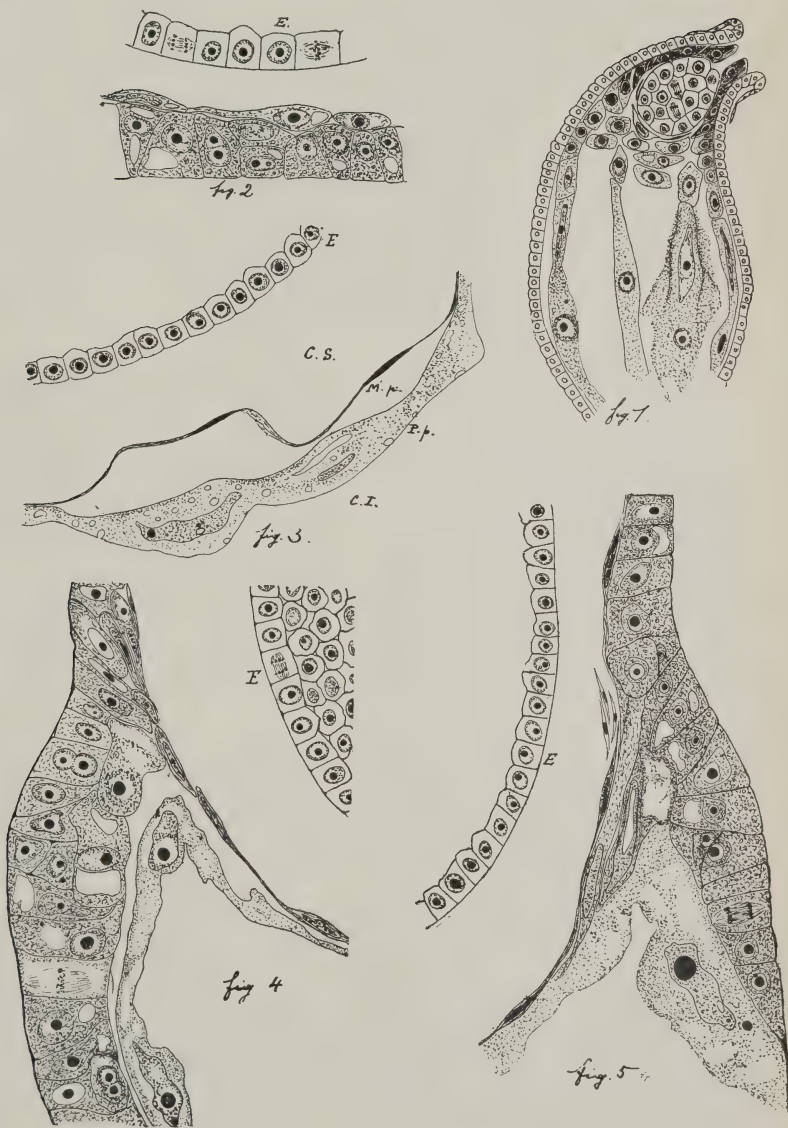
PLANCHE II.

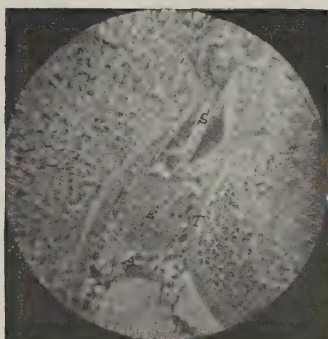
PHOT. 1. — Coupe d'une jeune graine de *Phaseolus* (partie supérieure).

— On peut y distinguer le suspenseur S, l'embryon E, les premières traces du plasmode nourricier A et le tégument interne T. On y voit encore la première ébauche de la membrane périembryonnaire.

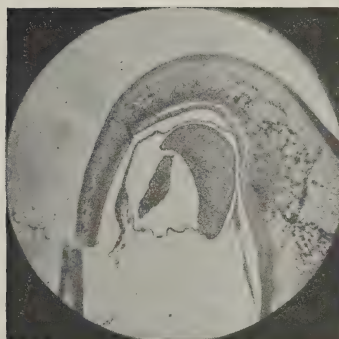
PHOT. 2 et 3. — Montrent les deux cavités : la périembryonnaire, ou supérieure, avec sa membrane limite et coiffée de tissu albuminique; l'inférieure ou chalazienne, limitée par le plasmode.

PHOT. 4 et 5 — Coupes totales de la graine montrant les deux cavités sur toute leur étendue.

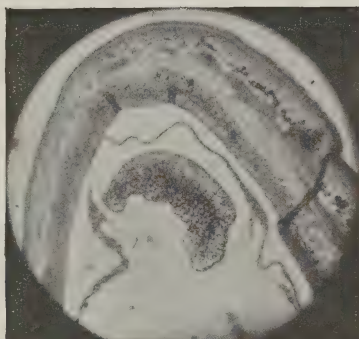




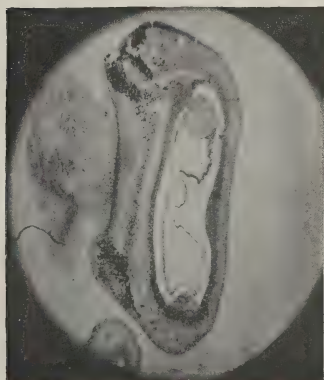
1



2.



3.



4.



5.

DEUX TRÉMATODES NOUVEAUX POUR LA FAUNE BELGE : *Acanthocotyle branchialis* nov. spec. et *Distomum turgidum* Brandes; par Victor Willem, chef des travaux zoologiques à l'Université de Gand.

Je me propose de consigner dans cette note les quelques observations que j'ai eu l'occasion de faire sur deux Trématodes rares, nouveaux pour la faune belge : l'un, *Acanthocotyle branchialis*, parasite dans les chambres branchiales de la Raie bouclée, est une forme inédite appartenant à un genre qui n'a été observé jusqu'à présent que dans la baie de Naples; l'autre, *Distomum turgidum* Brandes, vivant enkysté dans la paroi de l'intestin de la Grenouille verte, n'a été signalé qu'aux environs de Leipzig (Brandes, 1888) et de Königsberg (Max Braun).

1. — *Acanthocotyle branchialis* nov. spec.

Monticelli, en 1888 (1), a créé le genre *Acanthocotyle* pour un Tristomidé rencontré en parasite externe sur la face ventrale de la Raie bouclée; plus tard, le même auteur a recueilli dans des conditions analogues des types de deux autres espèces du même genre (2).

(1) MONTICELLI, *Saggio di una morfologia dei Trematodi*. Napoli, 1888.

(2) MONTICELLI, *Note elmintologiche* : I. *Nota preliminare sul genere Acanthocotyle*. (BOLLETINO DELLA SOCIETA DI NATURALISTI IN NAPOLI, IV, 1890.) — *Il genere Acanthocotyle*. (ARCHIVES DE PARASITOLOGIE, t. II, 1899.)

Tel qu'il est actuellement représenté par trois formes : *A. Lobiancoi*, *A. elegans* et *A. oligoterus*, le genre *Acanthocotyle* comprend des Tristomidés de forme allongée, munis de deux ventouses antérieures elliptiques et d'une grande ventouse postérieure terminale, subsessile, discoïde, portant de nombreux crochets alignés en vingt rangées rayonnantes; cette dernière ventouse présente en outre, à son bord postérieur, un petit disque adhésif armé de crochets. La bouche est ventrale; l'intestin bifurqué, sans ramification; les organes sexuels mâles et le vagin débouchent sur la ligne médiane ventrale, au niveau de la bifurcation de l'intestin; l'orifice de ponte, latéral, est situé à gauche.

Jusqu'à présent, les représentants de ce genre intéressant ont été rencontrés exclusivement à Naples et récoltés par Monticelli, qui a publié dans son dernier mémoire cité l'ensemble des observations faites sur ces Tristomiens.

J'ai moi-même, au mois de février dernier, recueilli une dizaine d'*Acanthocotyle* dans le mucus des deux chambres branchiales d'une Raie bouclée achetée au marché de Gand et pêchée sur la côte belge. Ces exemplaires se différencient de *A. Lobiancoi* et *A. oligoterus* par l'absence de verrues papilliformes cutanées; ils se distinguent de *A. elegans* par le rebord entier, non frangé, de la ventouse postérieure; ils présentent la taille (5-6 millimètres) de la forme la plus grande (*A. Lobiancoi*), mais n'en possèdent pas les deux tentacules antérieurs. Enfin, caractère plus considérable, l'orifice de ponte se trouve, chez eux, situé non à la gauche du corps, mais du côté droit. Ajoutons que, parasites aussi de la Raie bou-

clée, ils étaient localisés non sur la peau de la face dorsale (comme *A. elegans*) ou ventrale (comme *A. Lobiancoi* et *A. oligoterus*), mais sur la muqueuse des chambres branchiales.

Les figures 1 et 2 représentent l'aspect général de l'espèce nouvelle, ainsi que la forme des ventouses antérieures.

Ventouse postérieure. — J'insisterai davantage sur la structure de la ventouse postérieure : la copieuse monographie de Monticelli, consacrée surtout à l'organisation interne d'*Acanthocotyle*, ne comporte qu'une description peu précise de cet organe important; d'autre part, ses productions cuticulaires résistantes me paraissent susceptibles de fournir pour ces Trématodes très voisins des caractères spécifiques précis, précieux surtout pour l'identification d'exemplaires éventuellement mal conservés.

Ces productions dures, en forme de crochets, sont portées par vingt crêtes saillant sur la face ventrale de la ventouse et disposées comme l'indiquent les figures 1 et 3. Le nombre des crochets portés par une crête déterminée présente une certaine variabilité chez les divers individus et diffère souvent selon la moitié de la ventouse considérée. A titre de repères, voici les nombres observés à droite chez trois exemplaires, respectivement sur les dix rayons numérotés d'avant en arrière :

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
11	11	10	12	12	14	12	12	10	8
12	13	13	14	14	14	14	13	11	7
10	11	13	12	13	11	14	13	9	7

Chacune de ces productions (fig. 6, 5) est constituée par une couronne plate, en forme de demi-cercle tranchant latéralement, et par une racine volumineuse implantée dans la crête; l'intérieur en est creusé d'une cavité, avec un orifice ouvert à la base de la racine.

Sur chaque crête, les 1-4 crochets le plus centraux sont espacés et implantés perpendiculairement à la surface d'adhérence (fig. 4); plus extérieurement, ils sont supportés par des racines obliques, beaucoup plus développées, qui par leur adossement constituent un axe plus ou moins rigide; le disque périphérique de la ventouse se trouve ainsi soutenu par des rayons articulés incompressibles, susceptibles de résister à l'action des muscles contracteurs.

L'adhérence de la ventouse est due en partie, comme le prouve, chez les parasites détachés, la persistance sur la surface adhésive de plaques épithéliales arrachées, à l'incrustation active des crochets dans l'épithélium de la muqueuse de l'hôte. Les bords tranchants qui servent à cet agrippement sont uniformément orientés le long d'une même rangée rayonnante : ils sont, de manière générale, dirigés vers le centre de la ventouse, mais tournés aussi latéralement d'un certain angle, vers la série suivante; il en est du moins ainsi pour les rayons I à IX : exceptionnellement pour le X^e, le postérieur, les tranchants regardent la rangée précédente.

Ce n'est pas de la sorte que Monticelli (1) décrit la disposition de ces « uncini », dont les pointes seraient, d'après lui, dirigées en avant; il résulte de la lecture du

(1) *Il genere Acanthocotyle*, p. 79.

texte en question et de l'examen des nombreuses représentations où figurent les uncini (1), que l'auteur n'en a saisi que la silhouette en projection sur le plan de la ventouse, sans en percevoir le modelé réel.

L'orientation spéciale de ces organes crochus est en rapport avec les déplacements que leur imprime la contraction des muscles de la ventouse : la disposition de cette musculature en fait saisir la signification.

On peut y distinguer trois systèmes de fibres musculaires :

1° Des fibres transversales, alignées perpendiculairement aux deux faces de la ventouse (fig. 4) : leur contraction diminue l'épaisseur de ce disque et en détermine l'étalement.

Ces fibres sont distribuées dans la zone moyenne et externe de chaque interr rayon : elles débutent, du côté central, dès le crochet 1 ou 2, par de larges faisceaux ; cette musculature occupe à elle seule tout l'espace inter-radial jusqu'au tiers externe ; là, elle s'entrecroise de fibres annulaires et diminue d'importance au fur et à mesure qu'on se rapproche de la zone marginale (fig. 5, 5).

2° Des fibres annulaires, localisées dans une bande marginale correspondant au tiers environ du rayon de la ventouse ; il n'en existe point dans l'interr rayon postérieur, correspondant à la petite ventouse accessoire.

Leur contraction réduit le périmètre du disque adhésif.

3° Des fibres rayonnantes, formant des bandelettes étroites courant le long des crêtes à crochets ; ces longs

(1) *Idem*, figures 2, 5, 7, 11, 12, 13, 14, 18, 19, 20, 23.

faisceaux sont logés contre la base des saillies rayonnantes, et du côté postérieur seulement, celui qui est tourné vers la crête suivante (fig. 3 et 5). Il en est ainsi du moins pour les rayons I à IX; le X^e en est dépourvu, et dans l'interrayon correspondant, les fibres rayonnantes sont représentées par un faisceau médian constituant la bande rétractrice de la petite ventouse accessoire.

Ces diverses bandelettes convergent dans la zone centrale du disque, où leurs fibres s'enchevêtrent en un feutrage, qui constitue d'ailleurs toute la musculature de cette région, tout au moins de la partie ventrale de son épaisseur.

L'orientation des crochets qui doivent s'implanter dans le substratum et la répartition des faisceaux musculaires moteurs indiquent quel doit être le mécanisme de la prise de la ventouse : elle débute par la fixation de la petite ventouse postérieure, dont je parlerai plus loin; puis, lors de la contraction simultanée des fibres annulaires et rayonnantes, le système de cette petite ventouse et des deux rayons postérieurs (qui la soutiennent après une légère traction de son pédicule) constitue la région fixe vers laquelle se déplace momentanément tout l'ensemble des crochets des dix-huit rayons antérieurs. Ainsi, lors de la constriction de la ventouse, tous ses points se rapprochent, non du centre de figure, mais d'une ligne en $\cap$ correspondant aux deux interrays IX-X.

Cette implantation des crochets dans la muqueuse de l'hôte ne peut d'ailleurs être que le premier stade de la fixation : une fois la ventouse attachée et raidie par la compression de ses axes articulés, le centre du disque peut agir, à la manière ordinaire, en guise de piston,

pour augmenter par succion l'adhérence de l'organe. — Il faut signaler, à ce propos, la présence d'un repli mince et flexible, bordant toute la périphérie du disque, à l'exception de la région restreinte occupée par la petite ventouse postérieure, dont il enjambe le pédoncule; c'est le « merletto » de la description de Monticelli; les figures 5, 4 et 7 représentent la configuration de cette membrane marginale.

Ventouse accessoire. — La ventouse accessoire, le « disco adesivo » de Monticelli, est représentée, vue ventralement, sur la figure 7. Elle a la forme d'un cône évasé en entonnoir, inséré au bord postérieur de la grande ventouse; son pédoncule se prolonge dans l'épaisseur de celle-ci par un faisceau musculaire rétracteur.

Le pourtour de sa base est garni de quatorze crochets portés chacun par une petite éminence pyramidale; chacun de ces « uncinuli » (ainsi les dénomme Monticelli) se compose d'une pointe acérée recourbée en virgule et d'un manche courbe implanté dans la cellule sécrétante, ainsi que le représente la figure 8. Celle-ci, mise en regard de la figure 25, tav. II de la monographie de Monticelli, fait ressortir ce que les uncinuli de *A. branchialis* ont de spécial par rapport aux formes caractéristiques des autres espèces du genre *Acanthocotyle*.

Deux autres crochets semblables sont implantés dans le centre de la base, se faisant vis-à-vis sur une ligne transversale par rapport au plan de symétrie de l'animal. Ces deux productions seraient absentes, d'après Monticelli (1), chez les trois autres *Acanthocotyle*.

(1) *Mémoire cité*, figures 41, 42, 43, 44, tav. II.

Orifice de l'utérus. — L'orifice de ponte, ai-je dit dès le début, se trouve latéralement, à la droite de l'animal; ceci appelle quelques explications complémentaires. Monticelli, dans les premières diagnoses qu'il avait données du genre *Acanthocotyle* (1), avait placé cet orifice de l'utérus à droite (2); dans son dernier mémoire (3), il explique que c'est là le résultat d'une erreur d'interprétation et que cet organe débouche réellement à gauche : il le représente ainsi sur plusieurs des figures qui accompagnent sa monographie (4).

Or, bien que je n'aie aucune raison de douter de l'exactitude des dernières observations de Monticelli, je puis affirmer que l'orifice de l'utérus se trouve du côté droit chez la forme que j'ai examinée. Cette constatation m'a demandé quelque peine, car il était nécessaire d'identifier la face ventrale de mes exemplaires, non simplement par la position des ventouses antérieures, ni surtout par celle de la ventouse postérieure, qui pouvait être appliquée sur la face dorsale du corps par une torsion anormale de son pédoncule, mais par la situation de la bouche et des orifices génitaux médians; j'ai constaté la position de la bouche et de l'orifice mâle chez quatre exemplaires; je ne suis pas parvenu à reconnaître l'orifice du vagin sur mes échantillons montés dans le baume ou la glycérine.

(1) *Saggio...*, pp. 15 et 97. *Note elmintologica*, p. 190.

(2) M. BRAUN, dans *Bronn's Klassen und Ordnungen des Thier-Reichs*, Bd IV, Abth. I, S. 529, énonce le même caractère dans une diagnose d'après MONTICELLI.

(3) *Il genere Acanthocotyle...*, pp. 80-81.

(4) Figures 1, 2, 5, 6, 7 (tav. I)...

L'état de conservation peu favorable de mes exemplaires, trouvés morts dans du mucus, ne m'a pas permis d'entreprendre sérieusement l'étude de l'anatomie interne; d'ailleurs, ce que j'ai pu en reconnaître, comme la disposition du tube digestif, l'allure des testicules, des glandes vitellogènes, du tube de ponte, etc., concorde avec les descriptions données par Monticelli des formes rencontrées par lui.

Je représente, figure 10, l'œuf, analogue à ceux des autres formes d'*Acanthocotyle* : fusiforme, avec un pédoncule qui se termine par un amas gluant et fixateur; j'y ai constaté un opercule que ne figure pas Monticelli (fig. 22, 27, 28, tav. II).

2. — *Distomum turgidum* BRANDES.

G. Brandes a fait connaître sous ce nom, en 1888 (1), un Distome piriforme, d'environ 2^{mm}5 de longueur, dont il avait rencontré une dizaine d'exemplaires logés dans une forte excroissance de l'intestin, située derrière l'estomac, chez une Grenouille verte des environs de Leipzig. Il a décrit succinctement l'organisation de ce nouveau parasite.

Plus tard, M. Braun (2) signalait que ce Distome était assez commun dans la région de Königsberg. Il ajoutait qu'il se trouve logé dans une capsule sphérique de la

(1) G. BRANDES, *Helminthologisches*. (ARCHIV FÜR NATURGESCHICHTE, Jahrg. 54, Bd I, 1888, p. 247.)

(2) *Bronn's Klassen und Ordnungen des Thier-Reichs*, Bd IV, Vermes. Abth. I, 1879-1893, p. 877.

paroi intestinale, faisant saillie vers l'extérieur et communiquant avec la lumière de l'intestin par un petit orifice. Chaque parasite est abrité dans une capsule spéciale, et lorsque de nombreux individus coexistent chez le même hôte, leurs kystes se serrent les uns contre les autres et donnent un aspect racémeux à la première portion du duodénum.

J'ai rencontré, à deux reprises au mois de décembre, en 1903 et 1904, à l'occasion d'exercices de dissection faits par des élèves, ce Distome chez des Grenouilles vertes provenant des environs de Gand. Un bon tiers des Grenouilles observées présentaient les excroissances caractéristiques à l'origine du duodénum, en nombre variable d'ailleurs : généralement une ou deux, quelquefois jusque vingt-trois; dans les deux cas où les parasites se trouvaient si nombreux, leurs loges formaient une sorte de collier autour de l'intestin (fig. 11). Depuis cette époque, je n'ai plus revu le Distome en question; je me contenterai donc, provisoirement, de noter les quelques observations que j'ai pu faire sur le matériel précédemment récolté.

Comme le montre la figure 12, correspondant à une préparation dont la coupe est à peu près sagittale par rapport au parasite, chaque Distome est logé dans une évagination du duodénum, dans les parois de laquelle on retrouve, outre la couche séreuse, la tunique musculaire amincie et la muqueuse, réduite à un épithélium cubique. La partie antérieure du parasite est tournée vers le fond de sa loge; sa région postérieure fait saillie, à travers l'orifice du kyste, dans la lumière du duodénum ou même

quelquefois, quand les Distomes sont accumulés en assez grand nombre, jusque dans le fond de l'estomac. Ce n'est donc pas la bouche qui est directement en communication avec le canal intestinal de l'hôte, mais l'orifice excréteur; cette orientation est identique à celle d'une autre forme connue de Distome kystique : *Distomum ferox*, qui se loge, par couples, dans des évaginations de l'intestin de la Cigogne (1).

L'intestin des Distomes ne renfermait point du sang de Grenouille; et d'ailleurs, on ne constatait pas, sur les coupes des kystes, de blessure au niveau de la ventouse buccale; le parasite en question se nourrit donc de chyme, fait que je n'ai pu constater directement, parce que mes Grenouilles, maintenues en captivité depuis le mois d'octobre précédent, avaient l'estomac et le duodénum vides.

Je n'ai rien à ajouter à la description, accompagnée de deux schémas, qu'a donnée Brandes de l'organisation de *Distomum turgidum* : elle me paraît exacte, à part ce détail que je n'ai pas vu la cuticule des téguments « traversée par des épines de taille sérieuse », mais pourvue de crêtes annulaires continues, à bord tranchant dirigé en arrière.

Chez deux des Grenouilles observées, le canal du duodénum renfermait de jeunes Distomes libres (fig. 13), de 0^{mm}4 de longueur, à ventouses relativement grandes, à téguments striés annulairement par des crêtes

(1) P.-J. VAN BENEDEN, *Sur la Cigogne blanche et ses parasites* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, 2^e sér., t. XXV, 1868, p. 294). — M. BRAUN, *Loc. cit.*, p. 877.

tranchantes; les quatre exemplaires rencontrés sur mes coupes en série avaient malheureusement pris, lors de la fixation, des formes trop irrégulières pour que j'aie pu en reconstituer, au moyen des coupes successives, une représentation satisfaisante de l'aspect extérieur. Cette rencontre est à noter cependant, car la présence d'individus libres chez des Grenouilles qui étaient à jeûn sûrement depuis deux mois, indique que la forme migratrice du Distome peut ainsi séjourner librement dans l'intestin plusieurs semaines après son ingestion, sans se fixer dans la muqueuse.

Les trois kystes représentés sur les figures 12 et 13 sont à des degrés divers de développement : leur examen montre que le Distome, probablement après s'être implanté dans une des cryptes de la muqueuse, s'enfonce, par l'expansion même de sa croissance, dans la couche conjonctive sous-muqueuse; puis, l'élargissement de la loge se trouvant contrarié du côté interne, il refoule petit à petit la couche musculaire (13, A); une fois celle-ci forcée, le parasite grossissant prend appui sur l'anneau résistant constitué par le pourtour de l'orifice creusé dans la couche musculaire et dilate la paroi de plus en plus mince et lâche de son kyste, qui finit par former une hernie considérable (12). Et durant cette expansion continue vers l'extérieur, les crêtes annulaires en escalier qui garnissent la moitié postérieure des téguments du Distome interviennent pour fournir l'appui nécessaire sur les portions les plus internes du kyste.

Gand, laboratoire de zoologie de l'Université,
juin 1906.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Acanthocotyle branchialis.

FIG. 1. — Exemplaire vu ventralement; $\times 7$.

FIG. 2. — Partie antérieure : vue ventrale; $\times 20$.

a, ventouse antérieure droite ;

o, orifice de ponte ;

p, poche du cirre et orifice génital mâle; en avant, le pharynx, les deux branches de l'intestin et la bouche.

FIG. 3. — Moitié droite de la ventouse postérieure : vue ventrale; $\times 66$.

1, 3, 5, 7, 9, numéros d'ordre des crêtes rayonnantes ;

m, faisceaux musculaires rayonnants ;

v, ventouse accessoire.

FIG. 4. — Moitié gauche d'une coupe transversale de la ventouse, parallèlement à la crête 6 : vue postérieure; $\times 103$.

*6*¹, premier crochet de la crête de droite ;

p, pédoncule de la ventouse ;

t, faisceaux musculaires transversaux ;

m, repli marginal.

FIG. 5. — Ventouse postérieure : portion de la crête 9 gauche (crochets 4, 5 et 6) : vue ventrale; $\times 250$.

a, fibres musculaires annulaires ;

r, faisceau musculaire radiaire ;

t, faisceaux musculaires transversaux.

FIG. 6. — Crochet (5) de la sixième crête gauche : vue postérieure; $\times 360$.

FIG. 7. — Bord postérieur de la grande ventouse et ventouse accessoire : vue ventrale; $\times 280$.

- g*, crête radiaire postérieure;
- m*, repli marginal de la grande ventouse;
- v*, ventouse accessoire;
- r*, muscle rétracteur de la ventouse accessoire.

FIG. 8. — Un des crochets marginaux de la ventouse accessoire; $\times 1050$.

- c*, limite de la cellule productrice du crochet.

FIG. 9. — Portion de la périphérie de la ventouse accessoire, avec deux crochets; $\times 950$.

FIG. 10. — Œuf, au moment de la ponte.

***Distomum turgidum*.**

FIG. 11. — *Rana esculenta* : région postérieure de l'estomac et origine du duodénum : vue ventrale; $\times 2$.

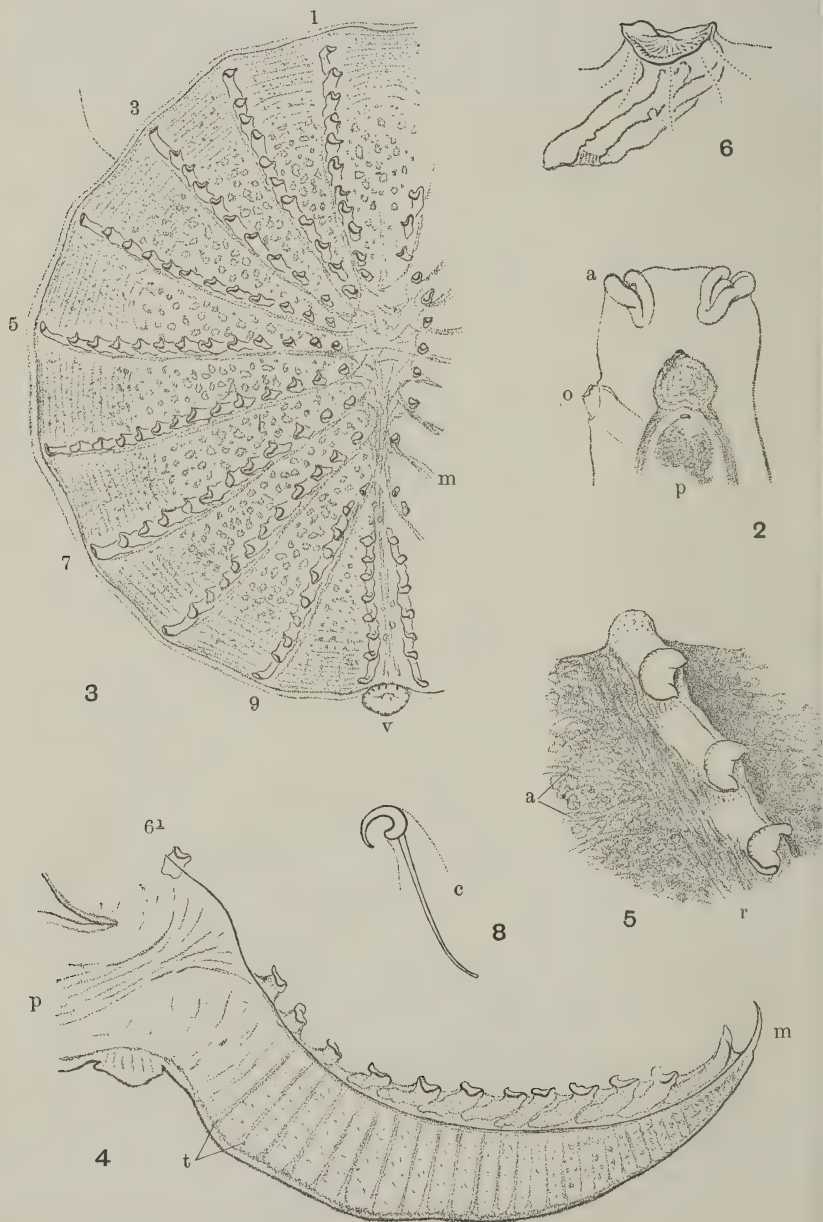
- e*, estomac;
- d*, duodénum;
- p*, kystes des parasites, au nombre de 23.

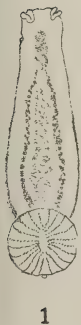
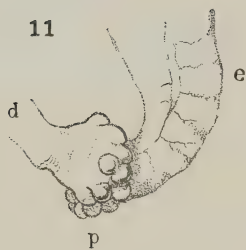
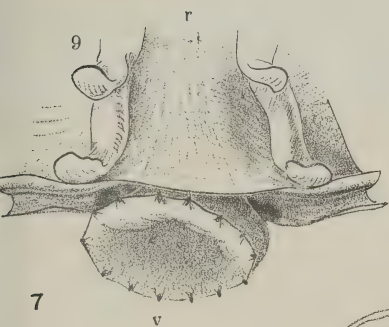
FIG. 12. — Coupe transversale d'un duodénum portant un kyste de Distome; $\times 24$.

La coupe, à peu près sagittale, du parasite rencontre : la bouche (*b*), la ventouse buccale, le pharynx, l'œsophage et une portion de la paroi d'un des deux cæcums digestifs; la ventouse ventrale; la vessie et le pore excréteur, s'ouvrant dans la cavité digestive de l'hôte; la vésicule séminale, *s*; des anses nombreuses de l'utérus, bourrées d'œufs, occupent le reste de la coupe.

FIG. 13. — Coupe transversale d'un duodénum, avec deux kystes; $\times 17$.

Sur la coupe du Distome B se voient la ventouse ventrale, les deux cæcums digestifs et des circonvolutions de l'utérus; la coupe, pour le Distome A, a rencontré la ventouse buccale, les glandes vitellogènes (en bas et en haut de cette ventouse) et des anses de l'utérus (à droite).





Sur la présence de l'acide cyanhydrique dans les eaux distillées de quelques végétaux croissant en Belgique; par P. Fitschy.

Il y a quelques années, on ne connaissait qu'un petit nombre de végétaux susceptibles de donner des eaux distillées contenant de l'acide cyanhydrique. Actuellement, la liste de ces végétaux est déjà longue, et divers chimistes s'appliquent à l'étude de cette propriété, qui ne présente pas moins d'intérêt au point de vue de la physiologie végétale que de l'économie rurale.

Il semble que, dans la plupart des cas, tout au moins, l'acide cyanhydrique n'existe pas à l'état de liberté dans les tissus : ce composé prend généralement naissance par suite de l'action d'un ferment non organisé sur un glucoside.

On ne comptait, il y a vingt ans, que deux glucosides de cette nature : l'amygdaline (1), retirée d'un grand nombre de plantes de la famille des Rosacées-Amygdalées; et la laurocérasine (2), retirée à l'état amorphe des feuilles fraîches de *Prunus Laurocerasus* et de l'écorce de *Prunus Padus*.

Depuis cette époque, plusieurs nouveaux glucosides cyanhydriques ont été décelés et extraits de plantes appartenant à des familles très éloignées.

(1) ROBIQUET et BOURTRON CHARLARD, *Ann. chim. phys.*, t. XLIV, p. 352 (1830).

(2) WINCKLER, *Buchner Repert.*, Bd XXV, p. 360 (1842). — LEHMANN, *Inst. bot. Jahresbericht*, Bd II, p. 823 (1874).

Le premier en date est la Linamarine (1891) (*Linum Usitatissimum*) (Jorissen et Hairs) (1).

Puis sont venues successivement :

La Lotusine (1900) (*Lotus Arabicus*) (Dunstan et Henry) (2);

La Dhurrine (1902) (*Sorghum Vulgare*) (Dunstan et Henry) (3);

La Phaséolunatine (1903) (*Phaseolus Lunatus*) (Dunstan et Henry) (4);

La Gynocardine (1904) (*Gynocardia Odorata*) (Power et Gornall) (5);

La Sambunigrine (1905) (*Sambucus Niger*) (Bourquelot et Danjou) (6);

La Prulaurasine (1906) (*Prunus Laurocerasus*) (Hérissey) (7);

Van Itallie (8, enfin, annonce un glucoside de même nature qu'il compte extraire de *Thalictrum Aquilejæ-folium*.

Sur les conseils de M. le professeur Jorissen, j'ai examiné, au point de vue de la production de l'acide cyanhydrique, plusieurs végétaux appartenant à la famille

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XXI, 3^e sér., n^o 5, p. 529 (1891).

(2) *Chem. News*, t. LXXXI, p. 301 (1900). — *Proceedings Roy. Soc. London*, t. LXVIII, p. 374 (1901).

(3) *Chem. News*, t. LXXXV, p. 301 (1902).

(4) *Proceedings Roy. Soc. London*, t. LXXII, p. 285 (1903).

(5) *Proceedings Chem. Soc.*, t. XX, p. 137 (1904).

(6) *Journ. pharm. et chim.*, t. XXII (6), août, septembre, novembre 1905.

(7) *Journ. pharm. et chim.*, t. XXIII (7), janvier 1906.

(8) *Journ. pharm. et chim.*, t. XXII (6), octobre 1905.

des Renonculacées et à celle des Graminées, croissant en Belgique, soit à l'état spontané, soit à l'état de culture dans les jardins; j'ai constaté qu'il y a lieu d'ajouter à la liste des plantes susceptibles de fournir de l'acide cyanhydrique :

1) Dans la famille des Renonculacées :

Ranunculus Repens
Ranunculus Arvensis,

cueillis l'un et l'autre vers la mi-juin;

2) Dans la famille des Graminées :

Gynerium Argenteum
Melica Altissima,

cueillis à la fin du mois de juin.

Melica Nutans
Melica Uniflora
Melica Ciliata,

cueillis à la fin du mois de juillet.

Melica Nutans semble beaucoup plus riche en acide cyanhydrique que *Melica Uniflora*.

Pour cette recherche, les plantes fraîches, préalablement contusées, ont été mises en macération dans l'eau distillée; puis, après quelques heures, la masse a été soumise à la distillation dans un courant de vapeur.

L'acide cyanhydrique a été décelé très nettement dans les premières portions du liquide recueilli, par les réactions habituelles (formation de ferrocyanure ferrique et de sulfocyanate).

J'ai toute raison de croire que l'acide cyanhydrique ainsi décelé ne se trouve pas dans la plante uniquement

à l'état libre, mais provient aussi d'un glucoside, hydrolysé par une enzyme particulière, accompagnant ce dernier.

Voici comment je m'en suis assuré pour *Ranunculus Repens*, *Gynerium Argenteum* et *Melica Altissima*. Le manque de matériel ne m'a pas permis des recherches semblables sur *Ranunculus Arvensis* (1).

Les plantes ont été desséchées à l'air, à la température ordinaire. La poudre obtenue par mouture a été épuisée par percolation au moyen d'alcool fort.

L'alcool a été alors distillé; le résidu a été repris par l'eau chaude. La solution a été filtrée et traitée par l'acétate de plomb en léger excès, puis l'excès de plomb a été éliminé par l'acide sulfhydrique. Le dernier filtrat, parfaitement limpide et de coloration jaune, a été concentré. L'extrait, mis en présence de quelques gouttes d'une émulsion d'amandes douces, dégageait, après quelques heures, de l'acide cyanhydrique facilement reconnaissable.

Voici, pour terminer, quelques chiffres. Ils n'ont d'autre prétention que d'établir, *grosso modo*, une comparaison entre la richesse en glucoside des différentes plantes.

J'ai opéré sur un même poids des plantes en question, mises en macération dans la même quantité d'eau et pendant le même laps de temps. Dans le distillat, j'ai

(1) J'ai trouvé des champs de seigle, entièrement infestés de *Ranunculus Arvensis*; mais la plante était âgée et ne contenait plus, pour ainsi dire, de glucoside. Elle doit être cueillie dans le jeune âge pour en être richement pourvue. *Ranunculus Repens* semble présenter le même caractère; cueillie en août, après formation des graines, cette plante a perdu la grande partie de son glucoside cyanhydrique.

dosé l'acide cyanhydrique, au moyen de la solution déci-normale de nitrate argentique.

100 grammes de plantes fraîches de :	Fournissent la quantité suivante d'acide cyanhydrique :
<i>Ranunculus Repens.</i>	0gr00877
<i>Melica Altissima.</i>	0gr01543
<i>Gynerium Argenteum.</i>	0gr02307
<i>Melica Nutans.</i>	0gr01821
— <i>Ciliata.</i>	0gr01014
— <i>Uniflora.</i>	0gr00706

Je me propose d'extraire les glucosides cyanhydriques de ces différentes plantes, pour en déterminer la nature et les propriétés.

Université de Liège.
Laboratoire de l'Institut de pharmacie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Errera (Léo). Dessins relatifs au glycogène et au paraglycogène. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (16 p. et 5 pl.).

Delacre (Maurice). Comment on fait les rapports à l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. S. l., juillet 1906; in-8° (8 p.).

Mourlon (Michel). Le Service géologique. Son but, son organisation, ses résultats. Liège, 1906; extr. in-8° (20 p., 4 fig.).

— Résultats scientifiques de la rupture d'une digue de l'Escaut près de Thielrode, sur le territoire de Tamise. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (8 p.).

— Compte rendu de l'excursion géologique aux environs de Bruxelles, dans la région faillée de Forest-Uccle, le 20 mai 1906. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (15 p.).

Marchal (Él. et Ém.). Recherches physiologiques sur l'amidon chez les Bryophytes. Gand, 1906; in-8° (100 p.).

De Donder (Théophile). Sur les fonctions de Volterra et les invariants intégraux. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (14 p.).

BRUXELLES. *État Indépendant du Congo*. Annales du Musée du Congo. Ethnographie et anthropologie, série III. Notes analytiques sur les collections ethnographiques du Musée du Congo, tome I, fascicule 2 : La Religion. 1906; in-4°.

Rudolph (Heinrich). Erdmagnetismus und Luftelektrizität. Coblenz, 1906; in-8° (49 p.).

DÜRKHEIM. *Naturwissenschaftlicher Verein*. Festschrift für 1906.

DARMSTADT. *Verein für Erdkunde*. Notizblatt, 25. Heft. 1905.

BUDAPEST. *Société hongroise de géographie (Comité du Balaton)*. Resultate der wissenschaftlichen Erforschung des Balatonsees. Band I, 4. und 5. Theil; Band II, 1. Theil; Band III, 1., 2. und 5. Theil. 1902-1906; 7 cahiers in-8° avec atlas.

BERLIN. *Königl. Akademie der Wissenschaften*. Abhandlungen, 1905. In-4°.

Gaudry (Albert). Fossiles de Patagonie. Étude sur une portion du monde antarctique. Paris, 1906; extr. in-4° (3 p.).

— Étude sur une portion du monde antarctique. Paris, 1906; extr. in-8° (43 p.).

ERRATUM.

A la page 360 du *Bulletin* (n° 6), ligne 3, en commençant par le bas, au lieu de : *fondent*, lire : *se subliment*.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1906. — N^{os} 9-10

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 13 octobre 1906.

M. J.-B.-V. MASIVUS, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier EDM. MARCHAL, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. C. Le Paige, *vice-directeur*; Éd. Van Beneden, C. Malaise, F. Plateau, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, A. Jorissen, P. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, Aug. Lameere, *membres*; Ch.-J. de la Vallée Poussin, F. Swarts, Th. Durand, *correspondants*.

Les félicitations de la Classe sont adressées à M. Paul Pelseneer au sujet de sa nomination de docteur *honoris causa*, titre que l'Université de Leeds lui a conféré à l'occasion du Congrès de l'Association britannique pour l'avancement des sciences, qui vient de se réunir à York. — M. Pelseneer remercie ses confrères.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel donne lecture d'une lettre datée du 14 septembre, de Torre Annunziata (golfe de Naples), par laquelle M. Giuseppe Cesàro, correspondant de la Classe, fait part que son frère Ernest, associé de l'Académie, est mort le 12 précédent en se dévouant pour sauver son fils Manlio, emporté par les vagues.

M. le Secrétaire perpétuel ajoute qu'il s'est empressé d'adresser à M. Giuseppe Cesàro les condoléances de la Classe au sujet de la mort tragique de son frère qui, par ses beaux travaux, occupait, depuis 1900, une place des plus distinguées parmi les associés étrangers de la Section des sciences mathématiques et physiques.

— M. le Secrétaire perpétuel donne lecture d'une lettre de M. le capitaine commandant Joseph De Tilly, du régiment des grenadiers, remerciant au nom de sa famille pour les marques de sympathie de l'Académie au sujet de la mort de son père bien-aimé, M. le lieutenant général J. De Tilly, membre de la Classe, décédé le 4 août. Le dernier hommage rendu par M. Mansion, ajoute-t-il, nous a été particulièrement sensible.

Des remerciements sont adressés à cet honorable

membre qui a bien voulu, en la circonstance, être l'organe de l'Académie. Son discours paraîtra au *Bulletin*.

— M. Ch. Lagrange demande le dépôt dans les archives d'un billet cacheté portant les initiales P. E. O. et le timbre de Bruxelles, en date du 25 septembre dernier. — Accepté.

— M. le Ministre des Finances et des Travaux publics envoie, pour la bibliothèque de l'Académie, un exemplaire des *Diagrammes des variations du niveau de la mer, à Ostende, 1904 et 1905*.

— M. le Ministre de l'Intérieur adresse le tome XXIII, 1^{er} fascicule, de *La Cellule, recueil de cytologie et d'histologie générale*.

— Le Gouvernement italien gratifie l'Académie des volumes XVII et XVIII des *OEuvres* de Galilée.

— Remerciements.

— Hommages d'ouvrages :

1^o *Annuaire météorologique de l'Observatoire royal de Belgique, pour 1906*, publié par les soins de A. Lancaster ;

2^o *Premier Congrès de la Société internationale de chirurgie en 1905. Procès-verbaux, rapports et discussions*, publiés sous la direction de A. Depage ;

3^o *Répertoire des travaux publiés sur la composition, l'analyse et la falsification des denrées alimentaires pendant l'exercice 1905* ; par A.-J.-J. Vandeveldé.

— Remerciements.

— Travaux manuscrits à l'examen :

1^o *Une congruence linéaire de cubiques gauches* ; par

M. Stuyvaert. — Commissaires : MM. Demoulin et Neuberger ;

2^o *Étude d'une nouvelle méthode d'analyse permettant de déterminer quantitativement, et en moins d'une heure, le dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates de chaux minéraux* ; par Georges Negre, à Neuilly-sur-Seine. — Commissaires : MM. Jorissen et Spring.

Discours prononcé aux funérailles du lieutenant général De Tilly, membre de la Classe (1) ; par P. Mansion, membre de l'Académie.

MESSIEURS,

L'homme éminent dont nous pleurons la perte a fait partie de l'Académie royale de Belgique depuis 1870, de la Société scientifique de Bruxelles depuis 1876, du Conseil de perfectionnement de l'enseignement moyen depuis 1891.

Au nom de ces corps savants, auxquels il était si dévoué, permettez-moi de lui adresser un dernier adieu et, comme collègue, comme ami, comme disciple, d'esquisser sa belle et féconde carrière scientifique.

Elle se divise en quatre périodes presque égales dont chacune est marquée par une œuvre d'une valeur scientifique et philosophique durable.

Joseph-Marie De Tilly, né à Ypres en 1857, entre à l'École militaire à seize ans, en 1855, pour en sortir comme sous-lieutenant d'artillerie en 1858 ; il fait partie de l'armée active jusqu'en 1864, époque où il est nommé

(1) Les funérailles ont eu lieu le 7 août 1906.

répétiteur à l'École militaire ; il occupe ces fonctions jusqu'en 1868.

C'est pendant ces dix années d'une laborieuse jeunesse (1858-1868) que De Tilly pose les bases de ses travaux géométriques. Dès 1860, à vingt-trois ans, il publie ses *Recherches sur les Éléments de géométrie*, où il signale toutes les imperfections et les lacunes du traité de Legendre. Dans ce premier écrit, il donne déjà des preuves d'un vrai esprit critique à propos des questions difficiles qui se présentent au début de la science de l'espace et, en particulier, à propos du postulatum d'Euclide.

Peu de temps après, il fait cette découverte capitale que l'on peut établir un système complet et rigoureux de géométrie sans recourir ni au postulatum d'Euclide, ni à aucun autre équivalent. Sans sortir de la géométrie plane, il retrouve, par une voie personnelle, tous les résultats fondamentaux de Lobatchefsky et de Bolyai. Mais il va plus loin qu'eux ; le premier, il écrit une cinématique, une statique et une dynamique non euclidiennes. Ces recherches furent présentées à l'Académie royale de Belgique, le 1^{er} août 1868, sous le titre d'*Études de Mécanique abstraite*.

La seconde période de la carrière scientifique de De Tilly s'étend de 1868 à 1878. C'est alors que son activité scientifique devient le plus intense. Pendant ces dix années, il publie plus de cinquante notes ou mémoires sur les sujets les plus variés de mathématiques pures ou appliquées. Il avait été nommé professeur à l'École militaire en 1868. La Classe des sciences de l'Académie royale l'avait appelé dans son sein comme correspondant en 1870. Dès 1872, elle le charge de faire le *Rapport séculaire sur les travaux de l'Académie*. Ce rapport, d'une

lumineuse concision, est une belle page d'histoire scientifique; mais il n'est rien en regard de l'œuvre capitale de De Tilly pendant cette seconde période de sa vie, je veux dire son *Essai sur les principes fondamentaux de la Géométrie et de la Mécanique* (1878). Dans ce remarquable ouvrage, c'est directement que De Tilly attaque et expose d'une manière complète les principes de la science de l'espace. Reprenant à son insu une idée de Cauchy, dont on a d'ailleurs retrouvé le germe chez Leibniz, il fonde toute la géométrie sur la notion d'intervalle ou de distance de deux points. Cette notion première irréductible, il l'analyse avec une sagacité et une rigueur magistrales, et il en fait sortir successivement la géométrie de Riemann, la géométrie de Lobatchefsky et enfin celle d'Euclide. Dans son livre, De Tilly soumet aussi à sa critique pénétrante les principes de la mécanique, mais en les considérant seulement dans l'espace euclidien.

La troisième période de la carrière de De Tilly est une période d'activité professionnelle et de recueillement scientifique. Déchargé de ses fonctions de professeur à l'École militaire en 1877, il fut nommé, en 1879, directeur de l'arsenal de construction militaire d'Anvers et occupa ce poste pendant dix ans. Malgré son écrasante besogne, il parvient à publier, entre autres travaux, une étude originale d'analyse sur les équations linéaires (1887). La Classe des sciences de l'Académie l'avait nommé membre effectif en 1878; il en fut élu Directeur et nommé Président de l'Académie entière pour l'année 1887. A la séance solennelle de décembre 1887, il prononça un discours extrêmement remarquable sur les *Notions de force, d'accélération et d'énergie*. C'est une refonte du dernier chapitre de l'essai de 1878, où se

trouve, à côté d'une critique approfondie des principes de la mécanique, une vraie découverte philosophique : De Tilly y expose, en effet, une solution simple et naturelle du problème de la conciliation du déterminisme avec le libre arbitre ; simple et naturelle, bien entendu, pour ceux qui connaissent la mécanique rationnelle.

La quatrième période comprend exactement les dix années suivantes, du 26 décembre 1889 au 26 décembre 1899, pendant lesquelles De Tilly est commandant et en même temps directeur des études à l'École militaire. En 1891, il succède à Liagre comme membre du Conseil de perfectionnement de l'enseignement moyen et y acquiert bientôt la plus légitime influence. En 1897 et 1899, il fait paraître deux éditions successives d'une brochure substantielle sur les examens d'admission en mathématiques à l'École militaire : cet opuscule méthodologique contient des indications vraiment précieuses pour les professeurs de mathématiques qui s'intéressent au progrès de l'enseignement.

De Tilly a publié pendant cette période de sa vie un mémoire scientifique qui est le couronnement de son œuvre géométrique et où il s'est vraiment dépassé lui-même : je veux parler de son *Essai de Géométrie analytique générale* (1892). Il y montre que toute la géométrie se réduit en dernière analyse à une seule relation entre $n + 2$ points si l'espace, supposé homogène, est à n dimensions ; entre 5 points par conséquent, pour notre espace expérimental à trois dimensions. Cette relation n'est pas arbitraire, elle est soumise à une condition nécessaire et suffisante, dite *condition des six points*, qu'il détermine. Il faut lire dans le mémoire même, la plume à la main, comment l'auteur déduit de la relation fondamentale les trois géométries euclidienne, lobatchefs-

kienne, riemannienne, sans recourir à aucune autre notion que celle de distance.

Après 1899, De Tilly a complété plusieurs de ses recherches sur la géométrie ou la mécanique, mais selon lui, sans y ajouter rien d'essentiel, sauf, ce nous semble, dans quelques pages sur le triangle isoscèle; il y résout à fond une difficulté qui n'existe vraiment qu'en géométrie plane, et que les philosophes ont appelée, en géométrie solide, le paradoxe de Kant sur l'équivalence des objets symétriques.

Telle est l'œuvre scientifique et philosophique de De Tilly : il a étudié trois fois d'une manière originale et de plus en plus approfondie la question des premiers principes de la science de l'espace; vingt-cinq ans avant les mathématiciens philosophes italiens, il a établi d'une manière solide cette vérité capitale : *la géométrie est la physique mathématique des distances*; — le premier, presque le seul, il a créé la mécanique non euclidienne; — par une voie plus simple et plus naturelle que Boussinesq, il a donné une solution du problème de la conciliation du déterminisme avec le libre arbitre.

Cette œuvre de De Tilly a-t-elle été appréciée dans son pays comme elle méritait de l'être? Nous n'oserions l'affirmer : les géomètres la trouvaient trop philosophique, les philosophes ne pouvaient la comprendre parce qu'elle était trop mathématique. A cette heure des suprêmes séparations, qu'il nous soit permis à nous au moins, son disciple et souvent le confident de ses pensées, dans ce domaine de la philosophie scientifique, de dire hautement que nous regardons les travaux de De Tilly, en géométrie et en mécanique non euclidiennes, comme appartenant à la partie impérissable de la science.

Mais ce n'est pas là toute l'œuvre de De Tilly. Homme

du devoir, il savait que, comme officier d'artillerie, il devait être un technicien, et il le fut. En réalité, ce sont ses heures de loisir seules qu'il a données à la science pure ou philosophique. Dans ses heures de travail professionnel, qui sont les plus nombreuses, il consacre toutes les ressources de son esprit aiguisé par ses recherches spéculatives aux problèmes de mécanique appliquée et d'art militaire qu'il est de son devoir d'approfondir et de résoudre. C'est ainsi qu'en vingt ans, de 1863 à 1883, je trouve dans la liste de ses écrits plus de vingt notes, mémoires ou ouvrages sur les sciences appliquées : sur l'appréciation des distances en artillerie (1863); cours de mécanique (1866, 1868); deux cours d'artillerie (1867, 1872-1878); sur le frottement de glissement (1870); sur le roulement (1871); sur la balistique appliquée (1872); sur le mouvement d'un solide (1873-1874); sur la similitude mécanique (1873-1874); balistique extérieure (1874); balistique intérieure (1875); sur les levers du matériel d'artillerie (1875); sur des questions de balistique (1876); sur le cerclage des canons (1876); sur la rotation des projectiles (1877); sur des engrenages à embrayage automatique (1878); sur la résistance de l'air dans le tir des projectiles (1883).

Sa compétence en mécanique pure et appliquée était universellement reconnue par ses confrères de l'Académie, de la Société scientifique et du Conseil de perfectionnement. Il était chargé de tous les rapports relatifs à cette partie de la science, ou y touchant de près ou de loin. Avec quelle conscience ne s'acquittait-il pas de cette tâche souvent ingrate de rapporteur. Je pourrais citer tel travail récent de mécanique dont l'examen lui a coûté une grande partie de ses loisirs pendant près d'un an. Mais aussi, grâce à l'active collaboration d'un rapporteur

aussi consciencieux, l'auteur a pu transformer son mémoire et le rendre inattaquable. Trente ans auparavant, De Tilly avait ainsi complété et précisé un mémoire de Genocchi sur les Eulériennes. Tel livre soumis au Conseil de perfectionnement de l'enseignement moyen est devenu un bon manuel parce que l'auteur a pu le remanier d'après une critique minutieuse et détaillée que De Tilly, avec sa bienveillance accoutumée, avait bien voulu en faire.

Il avait des idées vraiment élevées sur le rôle de l'enseignement scientifique, soit dans les athénées et collèges, comme le prouvent son opuscule de 1897-1899 et maints articles originaux de méthodologie mathématique, soit dans les écoles techniques et, en particulier, à l'École militaire. Comme Brialmont, comme Liagre, comme Nerenburger, il appartenait à cette élite qui, pendant les fécondes années de leurs études supérieures, ont senti leur intelligence se développer et s'épanouir sous l'influence d'un haut enseignement scientifique. Ils ont eu conscience de leur valeur personnelle en luttant de toutes leurs forces contre les difficultés des mathématiques transcendantes, des sciences physiques et de leurs applications exposées scientifiquement. Aussi ont-ils tous voulu que les jeunes générations qui doivent passer à l'École militaire pussent s'abreuver à leur tour à ces sources fécondes du savoir.

De Tilly a lutté dans des conditions difficiles pour le maintien de ces hautes traditions à l'École militaire et il y a réussi, mais au prix de bien rudes épreuves. Ce n'est ni le lieu ni le moment de les rappeler; mais puisque j'ai l'honneur de parler ici au nom de l'Académie, je serais infidèle au mandat qu'elle a bien voulu me confier, si je ne disais pas que la Classe des sciences a fait tout ce

qu'elle a pu pour en adoucir l'amertume. Dans sa séance du 6 janvier 1900 qui a suivi l'éloignement de De Tilly de cette École militaire à laquelle il avait donné le meilleur de sa vie, elle l'a élu à l'unanimité son Directeur pour la seconde fois.

La Société scientifique de Bruxelles s'honore aussi d'avoir compté De Tilly parmi ses membres pendant trente ans. Il a fait partie de son Conseil chaque fois que ses occupations professionnelles le lui ont permis; il en a été vice-président trois fois (1876-1877, 1903-1904, 1904-1905) et président pendant l'année écoulée, 1905-1906. Nous étions fiers de compter dans nos rangs un savant aussi profond et aussi original, qui partageait nos croyances religieuses, philosophiques et scientifiques.

Par la dignité de sa vie, par la noblesse de son caractère, par son scrupuleux amour du devoir, par la sûreté de son amitié, De Tilly s'était acquis l'estime et l'affection de tous ceux qui avaient pu le connaître intimement. A l'Académie, à la Société scientifique de Bruxelles, au Conseil de perfectionnement de l'enseignement moyen, il ne comptait que des amis. En leur nom à tous, je lui adresse le suprême *Au revoir* de l'espérance chrétienne, là-haut, dans le royaume de la Lumière sans ombre, de la Justice sans défaillance.

RAPPORTS.

Sur la condition des 6 points; par Th. De Donder.

Rapport de M. Ch. J. de la Vallée Poussin.

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un petit mémoire de M. Th. De Donder *Sur la condition des six*

points. Ces quelques pages, écrites dans une pensée de reconnaissance et d'admiration pour le grand géomètre que l'Académie vient de perdre, sont un hommage à sa mémoire. Elles établissent quelques rapprochements intéressants entre les idées de De Tilly et de Sophus Lie, deux des géomètres qui ont le plus profondément étudié les principes de la géométrie. Je propose à la Classe de les publier dans le *Bulletin* de la séance et d'adresser des remerciements à l'auteur. » — Adopté.

—

Sur une généralisation de la fonction $\zeta(s)$ de Riemann;
par J. Beupain.

Rapport de M. Ch.-J. de la Vallée Poussin,
premier commissaire.

« La fonction dont il s'agit est la fonction

$$\zeta(s, w) = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{1}{(w + \mu)^s},$$

que l'on appelle souvent la fonction de M. Mellin, non pas que M. Mellin l'ait étudiée le premier, mais parce qu'il lui a consacré (*) un travail magistral qui renferme les résultats les plus importants que l'on possède encore sur cette fonction.

Dans le travail de M. Beupain, nous retrouvons beaucoup des formules et des résultats de M. Mellin avec un grand nombre d'autres, dans le détail desquels il est inutile d'entrer. Mais les méthodes de démonstration de M. Beupain sont plus naturelles et plus uniformes que celles de M. Mellin. Je ne dis pas qu'elles soient préfé-

(*) *Acta Societatis scientiarum Fennicae*, t. XXIV, n° 10, 1899.

rables. M. Mellin rattache toutes ses démonstrations à un même point de départ, c'est l'expression de $\zeta(s, w)$ par une intégrale définie qui est la généralisation de celles dont Riemann, dans son célèbre mémoire, s'est servi pour définir $\zeta(s)$ dans tout le plan.

Le travail de M. Beupain aurait sans doute gagné en correction et en concision à être mûri davantage. Particulièrement dans son chapitre II, je n'ai guère goûté les procédés qu'il emploie pour établir la convergence uniforme des séries, j'ai des réserves à faire sur les inégalités qu'il pose comme conditions de convergence. Enfin l'auteur se vante peut-être un peu légèrement au n° 5 de surpasser en précision M. Mellin.

Je propose cependant à la Classe de voter l'impression du travail de M. Beupain et d'adresser des remerciements à l'auteur, car le travail ne manque pas de mérite. Il était intéressant de rattacher un aussi grand nombre de formules à un même principe, et les imperfections que j'ai signalées sont de celles qu'il est facile de faire disparaître. »

MM. J. Deruyts et Mansion déclarent se rallier à la proposition du premier commissaire. Conséquemment, la Classe décide l'impression du travail de M. Beupain dans la collection des *Mémoires in-4°*.

Sur une nouvelle méthode de préparation de quelques éthers simples ; par M. Van Hove, de l'Université de Gand.

Rapport de M. Louis Henry, premier commissaire.

« M. Van Hove expose, dans son mémoire, que les alcools propylique et amylique, chauffés en vase clos

pendant six jours à 180°, avec le cinquième de leur poids de chlorhydrate de quinoléine, se transforment, en grande partie et principalement, en leurs éthers simples.

Il voit là une méthode avantageuse de préparation de ces éthers simples, puisque le rendement en produit pur dépasse 50 % du rendement calculé.

Il est aisé de s'orienter dans cette réaction, si l'on se rappelle que les chlorhydrates des bases ammoniacales, soumis à l'action de la chaleur, se dédoublent en leurs générateurs, la base et l'acide libre. La réaction exécutée par l'auteur est donc au fond la réaction de l'acide chlorhydrique libre, en faible quantité, sur l'alcool présent. Je juge inutile de m'y arrêter plus longtemps.

Pour montrer tout l'intérêt qui s'attache au travail de M. Van Hove, je ferai remarquer d'abord que les éthers simples constituent des dérivés importants des alcools et ensuite que, si les méthodes qui servent à les obtenir sont variées et parfois très avantageuses, elles s'appliquent surtout, exclusivement même, aux alcools peu carbonés, l'alcool méthylique et l'alcool éthylique. De même que l'alcool méthylique occupe une place à part dans le groupe général des alcools, l'alcool éthylique en occupe une non moins spéciale dans le groupe des alcools polycarbonés. A partir de l'étage C₃, les éthers simples sont des composés relativement difficiles à faire pour des raisons multiples, que connaissent parfaitement tous ceux qui s'occupent de chimie expérimentale.

On doit donc accueillir avec faveur toute méthode nouvelle ou tout perfectionnement apporté à une méthode ancienne, de nature à rendre plus facile et plus rémunératrice la préparation des éthers simples des alcools plus ou moins riches en carbone.

J'ai lu avec plaisir et profit le mémoire de M. Van Hove.

Il résume un travail bien fait et bien conduit, exécuté avec soin et attention. Je propose volontiers l'insertion de ce mémoire dans le *Bulletin*.

L'auteur n'a mis jusqu'ici en réaction que des alcools primaires. Je présume qu'il a l'intention de comprendre aussi dans ses recherches des alcools secondaires et des alcools tertiaires. En ce moment, on ne connaît encore, que je sache, aucun éther simple proprement dit d'alcool tertiaire. Si M. Van Hove parvient à combler cette lacune, je serai le premier à le féliciter de son succès, mais je ne m'attends pas à avoir ce plaisir. De nombreux et récents essais infructueux m'ont donné la conviction que ces sortes d'éthers sont impossibles à obtenir, sinon par des méthodes d'un tout autre genre que celles usitées aujourd'hui, ou bien à l'aide de celles-ci, dans des conditions spéciales qu'il me paraît impossible de présumer. »

Rapport de M. Fr. Swarts, deuxième commissaire.

« On sait depuis longtemps que les sels facilement hydrolysables dérivés de bases faibles et d'acides forts ont une action éthérifiante plus ou moins prononcée sur les alcools. Je poursuis en ce moment avec M. Van Hove un travail sur les relations existant entre la vitesse d'éthérification de l'alcool par les chlorhydrates de bases organiques et la constante d'ionisation de ces amines.

C'est à l'occasion de ce travail que M. Van Hove a entrepris de rechercher si cette réaction ne pourrait pas servir de base à une méthode de préparation de certains éthers simples d'obtention pénible.

Ses recherches l'ont conduit à un résultat fort satisfaisant en ce qui concerne la préparation de l'éther pro-

pylique normal et de l'éther isoamylique, car la méthode qu'il a employée l'emporte sur tous les procédés connus d'obtention de ces deux éthers simples au point de vue du rendement.

Le savant premier commissaire a montré, mieux que je ne pourrais le faire, l'intérêt que présente le travail de M. Van Hove.

Mais je voudrais attirer un instant l'attention sur une remarque de l'auteur. Celui-ci fait observer que la préparation facile de l'éther amylique met à notre disposition un dissolvant qui pourrait être précieux. On sait combien l'arsenal du chimiste est pauvre en dissolvants neutres à point d'ébullition relativement élevé. Si la préparation de l'éther amylique pouvait devenir économique, et j'ai tout lieu de croire que le procédé de M. Van Hove remplit cette condition, nous pourrions en tirer un avantage pratique qui serait loin d'être négligeable.

L'auteur a étudié dans la mesure possible les réactions secondaires qui accompagnent la formation de l'éther simple. Il a reconnu qu'il se forme toujours une certaine quantité d'éther haloïde, lequel se retrouve partiellement à l'état libre. Le reste disparaît en réagissant sur la quinoléine pour former des quinoléines alkylées, portant deux ou trois chaînes latérales. Les quinoléines que M. Van Hove a obtenues n'ont pas encore été décrites et l'auteur se propose d'en poursuivre l'étude.

J'estime avec mon savant confrère, M. Henry, que le travail que nous avons examiné est fait avec soin et présente un intérêt réel. Aussi suis-je heureux de me rallier aux conclusions de son rapport et de proposer l'insertion dans les *Bulletins* de l'Académie. » — Adopté.



COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Note sur un curieux effet produit sur des lampes électriques par le champ électrique de l'éclair ; par P. De Heen, membre de l'Académie.

Pendant la nuit du 18 au 19 juillet éclatait sur la ville de Liège un violent orage.

M. Bouton, gérant du café « Le Continental », eut la curiosité de photographier quelques éclairs à l'aide d'une photo-jumelle. La belle situation de son établissement était du reste particulièrement favorable à cette expérience. Presque tous ses clichés ne présentèrent rien de particulièrement remarquable, si ce n'est les beaux effets de l'étincelle tels qu'ils avaient déjà été obtenus par ses prédécesseurs. Mais l'un d'eux présenta des caractères extraordinairement intéressants. Nous reproduisons en même temps que cette note deux photographies : celle de la place Saint-Lambert prise en plein jour et celle de la même place au moment de l'éclair.

Si l'on prend la précaution de huiler ces deux photographies et si on les observe ensuite par transparence, on remarque que chaque lampe à arc est devenue, au moment de l'éclair, le siège d'un phénomène des plus curieux.

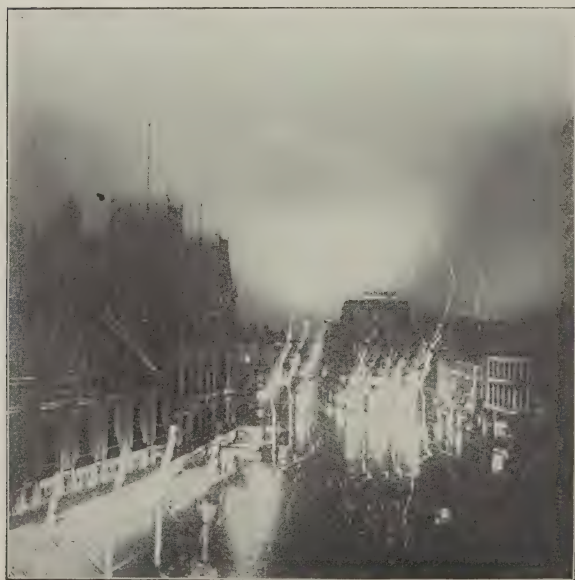
Tout autour des lampes apparaissent d'abord une quantité de formes lumineuses, tantôt sphériques, tantôt tout à

fait irrégulières, de manière à constituer un fouillis inextricable, mais d'où s'échappe ensuite une espèce de veine de feu irrégulière, qui se dirige de la lampe vers le sol, à peu près comme le ferait une veine liquide s'échappant d'un réservoir. Cette veine de feu présente une série de renflements et de rétrécissements.

Mais à côté de ce premier phénomène, que l'on peut attribuer à l'induction électrostatique produite par l'éclair sur les conducteurs, s'en produit un autre, incomparablement plus curieux, qui fait songer à une véritable *extériorisation* du courant. De chaque lampe s'échappent deux fibres, véritables lanières de lumière, très déliées, dont l'une présente la forme d'une boucle fermée très allongée; la deuxième, au contraire, semble s'être rompue, mais l'un des bouts revenant sur lui-même s'enroule, produisant ainsi la forme du lasso que la main lance au loin.

On peut se rendre compte de la cause de ce phénomène en admettant, ainsi que nous l'avons fait, que le courant électrique ne représente autre chose qu'une fibre gyrostatique d'éther propulsée par les ions hélicoïdaux. Si ce courant est continu ainsi que dans l'aimant, il ne peut y avoir communication d'énergie au milieu ambiant, sous la forme oscillatoire transversale (lumière, oscillations électromagnétiques), ni communication sous la forme oscillatoire longitudinale ou, en d'autres termes, transport d'énergie dans le conducteur par *induction électrostatique*. Si, au contraire, la fibre gyrostatique d'éther vibre, ces effets se manifestent sous la forme de *lumière* et de *chaleur* d'une part, ou de transport d'énergie dite *électrique*, dans le sens de la fibre elle-même, d'autre part.

P. DE HEEN, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*
(Classe des sciences), nos 9 10, 1906.



Supposons maintenant encore que le déplacement longitudinal de cette fibre éprouve une grande résistance, ainsi que cela se passe dans l'arc électrique par suite des vibrations électromagnétiques ou ioniques intenses qui s'y produisent (les vibrations lumineuses).

Cette résistance au passage prédisposera la fibre éthérée ou le courant à sortir de l'arc si une action extérieure vient à la solliciter, ainsi que cela a eu lieu lors de l'éclair du 18 juillet, lequel a développé un champ électromagnétique intense. Or, celui-ci agissant ainsi que le ferait un aimant ou un conducteur, et ne pouvant déplacer le conducteur de la lampe pris dans son ensemble, a *arraché* la fibre éthérée de l'arc, ou le courant, dans le milieu ambiant. Les vibrations de celle-ci ont continué à se manifester dans le milieu sous l'apparence d'un fil lumineux.

Or, remarquons qu'il s'agit bien ici de la fibre d'éther, et non des ions de notre théorie ou des corpuscules de l'ancienne, car ceux-ci sont arrêtés dans leur mouvement par un diélectrique tel que le verre. On sait, en effet, qu'un rayon cathodique est arrêté par une lame de verre extrêmement mince. Or les lampes électriques des magasins du « Drapeau belge » étaient disposées derrière les glaces épaisses de la vitrine. Et celles-ci n'ont pas plus empêché la manifestation du phénomène que si elles avaient été absentes.

Nous voyons donc ici une fois de plus la théorie des corpuscules dans l'impossibilité de rendre compte d'un fait, car on ne peut admettre que les fibres que nous venons de considérer soient formées par ceux-ci.

Sur la condition des 6 points; par Th. De Donder,
docteur en sciences physiques et mathématiques.

Il existe des relations intéressantes entre les recherches sur les fondements de la géométrie publiées en 1892 par le général De Tilly (*) et celles de Sophus Lie (**), basées sur l'importante théorie des groupes continus. Afin de les indiquer d'une manière aussi nette que possible, je rappelle d'abord (n^{os} 1 et 2) un théorème fondamental de Lie; étudiant ensuite les invariants relatifs à plus de 2 points (n^o 3), je démontre que chacun des 7 systèmes de géométrie trouvés par Lie admet une seule relation de 5 points et satisfait à la condition des 6 points, condition sur laquelle De Tilly a attiré le premier l'attention des géomètres. J'étends cette condition au cas d'un nombre quelconque de points.

Je cherche ensuite (n^o 4) la relation de cinq points pour un système autre que les géométries euclidienne et non euclidiennes; cette relation, très simple, se prête aisément à la vérification de la condition des 6 points. La connaissance des relations de 5 points relatives à tous les systèmes indiqués par Lie permettrait peut-être de découvrir un nouveau lien, formel ou géométrique, entre ces systèmes.

Pour terminer (n^o 5), je constate que De Tilly n'a pas

(*) J. DE TILLY, *Essai de géométrie analytique générale*. (MÉM. IN-8^o DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, t. XLVIII, 1892.)

(**) S. LIE, *Theorie der Transformationsgruppen* (unter Mitwirkung von Fr. Engel), 3^e vol. Leipzig, 1893.

contesté la possibilité de relations de 5 points (satisfaisant à la condition des 6 points) autres que celles qui lui étaient connues.

Que ces pages soient un hommage d'admiration et de reconnaissance rendu à la mémoire du profond géomètre Joseph De Tilly, que la mort vient d'enlever au monde savant.

1. S. Lie a établi le théorème suivant (*) :

Si un groupe continu, d'ordre fini, de l'espace x, y, z est tel qu'il n'admette qu'un seul invariant de deux points (de manière que tous les invariants de plus de deux points puissent s'exprimer au moyen d'invariants de couples de points), ce groupe est transitif, renferme 6 paramètres essentiels, et au moyen d'une transformation ponctuelle réelle ou imaginaire, il peut être rendu semblable ou de même structure :

(1) Au groupe des mouvements euclidiens :

$$p, \quad q, \quad r, \quad xq - yp, \quad yr - zq, \quad zp - xr.$$

(2) Au groupe projectif, à 6 paramètres, d'une surface non dégénérée du second ordre :

$$p + xU, \quad q + yU, \quad r + zU, \quad xq - yp, \quad yr - zq, \quad zp - xr, \\ U \equiv xp + yq + zr.$$

Surface invariante :

$$x^2 + y^2 + z^2 + 1 = 0.$$

(*) *Ouvrage cité*, t. III, p. 425. Ce théorème est complété et rectifié page 542; mais certains calculs restaient à effectuer.

ou à un des 5 groupes suivants :

$$(5) \quad p, q, xp + r, yq + cr, x^2p + 2xr, y^2q + 2cyr, \\ c \geq 0, \text{ essentiel.}$$

$$(4) \quad p, q, xq + r, x^2q + 2xr, xp + yq, x^2p + 2xyq + 2yr.$$

$$(5) \quad p, q, xq + r, x^2q + 2xr, xp + yq + r, \\ x^2p + 2xyq + 2(x + y)r.$$

$$(6) \quad p - yr, q + xr, r, xq, xp - yq, yp.$$

$$(7) \quad p, q, r, xq + yr, 2xp + yq, x^2p + xyq + \frac{1}{2}y^2r.$$

2. D'après le théorème que je viens de résumer, chacun de ces 7 groupes admet un invariant unique de deux points; les coordonnées des deux points étant (x_1, y_1, z_1) (x_2, y_2, z_2) , ces invariants peuvent s'écrire :

$$(1) \quad J_1 \equiv (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2.$$

$$(2) \quad J_2 \equiv \frac{\left\{ \begin{array}{l} (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 \\ + (x_2y_1 - x_1y_2)^2 + (y_2z_1 - y_1z_2)^2 + (z_2x_1 - z_1x_2)^2 \end{array} \right\}}{(1 + x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2)^2}.$$

On en déduit successivement l'invariant :

$$\frac{\left\| \begin{array}{cccc} 1 & x_1 & y_1 & z_1 \\ 1 & x_2 & y_2 & z_2 \end{array} \right\|}{(1 + x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2)^2},$$

ou

$$\frac{\left| \begin{array}{cc} 1 + x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 & 1 + x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 \\ 1 + x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 & 1 + x_2^2 + y_2^2 + z_2^2 \end{array} \right|}{(1 + x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2)^2}.$$

ou

$$J'_2 \equiv \frac{(1 + x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2)^2}{(1 + x_1^2 + y_1^2 + z_1^2)(1 + x_2^2 + y_2^2 + z_2^2)}.$$

C'est sous cette forme que De Tilly a utilisé cet invariant.

Rappelons, en passant, que J_2 est égal au rapport anharmonique entre (x_1, y_1, z_1) , (x_2, y_2, z_2) et les 2 points où la droite joignant ces deux points coupe la surface invariante $x^2 + y^2 + z^2 + 1 = 0$ (*).

$$(3) \quad J_3 \equiv z_1 + z_2 - 2 \log [(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)^c].$$

En posant

$$z_1 = -2 \log z'_1,$$

on obtient

$$J'_3 \equiv z_1 z_2 (x_2 - x_1)(y_2 - y_1)^c.$$

On effectuera la même transformation dans les équations (3).

$$(4) \quad J_4 \equiv z_1 + z_2 - 2 \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1};$$

$$(5) \quad J_5 \equiv z_1 + z_2 - 2 \log (x_2 - x_1) - 2 \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1};$$

$$(6) \quad J_6 \equiv z_2 - z_1 + x_1 y_2 - x_2 y_1;$$

$$(7) \quad J_7 \equiv z_2 - z_1 - \frac{(y_2 - y_1)^2}{2(x_2 - x_1)}.$$

Nous dirons avec De Tilly que chacun de ces invariants

(*) E. STUDY, *Ueber Bewegungsinvarianten und elementare Geometrie*. (K. SACHS. GESELL. WISS., Leipzig, 1896. Berichte, Bd XLVIII; voir aussi Bd XLIX et L.)

représente l'intervalle des deux points (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) . C'est De Tilly qui a montré, un des premiers, le rôle capital que joue l'intervalle dans l'étude des fondements de la géométrie (*).

3. Il est aisé de vérifier que chacun des 7 groupes indiqués au n° 1 n'admet qu'un seul invariant de *deux points*. Considérons, par exemple, les 6 équations :

$$(1)' \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f}{\partial x_1} + \frac{\partial f}{\partial x_2} = 0; \\ \frac{\partial f}{\partial y_1} + \frac{\partial f}{\partial y_2} = 0; \\ \frac{\partial f}{\partial z_1} + \frac{\partial f}{\partial z_2} = 0; \\ x_1 \frac{\partial f}{\partial y_1} - y_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial y_2} - y_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} = 0; \\ y_1 \frac{\partial f}{\partial z_1} - z_1 \frac{\partial f}{\partial y_1} + y_2 \frac{\partial f}{\partial z_2} - z_2 \frac{\partial f}{\partial y_2} = 0; \\ z_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial f}{\partial z_1} + z_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial f}{\partial z_2} = 0. \end{array} \right.$$

Ces équations forment un système *complet* à 6 variables $x_1, \dots, z_2$; le déterminant du sixième ordre formé au moyen des coefficients de

$$\frac{\partial f}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial f}{\partial z_2}$$

est $\equiv 0$; mais un déterminant du cinquième ordre, formé

(*) LIE, t. III, pp. 525-526.

au moyen de ces coefficients, est ≥ 0 ; donc le groupe considéré n'admet qu'un seul invariant de deux points.

Considérons *trois points*; le système complet correspondant renferme 6 équations à $3 \times 3 = 9$ variables; un des déterminants du sixième ordre étant ≥ 0 , ce système admet $9 - 6 = 3$ invariants *distincts*; ceux-ci sont exprimables (n° 1) au moyen des intervalles (12), (13), (23) compris entre les points considérés. Ces intervalles sont *distincts*, étant donné le rôle *équivalent* joué par chacun d'eux; on pourrait aussi le vérifier par le calcul, grâce aux déterminants fonctionnels.

Considérons *quatre points*; nous obtiendrons un système complet de 6 équations à $4 \times 3 = 12$ variables; d'où $12 - 6 = 6$ invariants *distincts*, qui sont les 6 intervalles :

$$\begin{array}{ccc} (12) & (13) & (14) \\ & (23) & (24) \\ & & (34) \end{array}$$

Considérons *cinq points*; nous obtiendrons un système complet de 6 équations à $5 \times 3 = 15$ variables; d'où $15 - 6 = 9$ invariants *distincts*. Or, entre les 5 points il existe $\frac{5.4}{1.2} = 10$ intervalles, qui sont autant d'invariants : 9 de ceux-ci sont distincts. Entre ces 10 intervalles il existe donc une relation et *une seule*; désignons-la par

$$\psi [(12). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)] = 0,$$

ou plus simplement par

$$(1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5) = 0.$$

C'est la *relation de 5 points*; elle est à la base des recherches citées de De Tilly.

Ce que nous avons dit du groupe (1) s'étend de la même manière aux 7 systèmes de géométrie indiqués ci-dessus.

Considérons *six points* ; nous obtiendrons un système complet de 6 équations à $6 \times 3 = 18$ variables ; d'où $18 - 6 = 12$ invariants *distincts* ; or, entre les 6 points il existe $\frac{6.5}{1.2} = 15$ intervalles ; 12 de ces intervalles sont distincts, c'est-à-dire peuvent être pris arbitrairement, les 3 autres sont fonctions de ces 12 intervalles distincts ou arbitraires. D'après ce qui précède, on a :

$$(1\ 2\ 3\ 4\ 5) = 0;$$

$$(1\ 2\ 3\ 4\ 6) = 0;$$

$$(1\ 2\ 3\ 5\ 6) = 0;$$

$$(1\ 2\ 4\ 5\ 6) = 0;$$

$$(1\ 3\ 4\ 5\ 6) = 0;$$

$$(2\ 3\ 4\ 5\ 6) = 0.$$

Parmi ces 6 relations, il n'y en aura donc que 3 qui soient distinctes, ou, d'une manière plus précise : 3 intervalles tirés de 3 de ces relations ψ et substitués dans les 3 autres relations ψ donnent 3 identités. C'est la *condition des 6 points*, exigée par De Tilly. On voit que cette condition est satisfaite par les systèmes du n° 1. M. Blichfeldt a énoncé ce résultat, sans démonstration (*). M. Mansion a vérifié directement la condition des 6 points pour les géométries euclidienne et non euclidiennes (**).

(*) H. F. BLICHFELDT, *On the determination of the distance between two points in Space of n dimensions*. (AMER. MATH. S. TRANS., vol. III, pp. 466-481, 1902.)

(**) MANSION (voir note insérée à la fin du mémoire cité de De Tilly, 1892).

Considérons enfin $3 + k$ points; nous obtiendrons un système complet de 6 équations à $(3 + k)$ 3 variables; d'où $(3 + k) 3 - 6 = 3 (k + 1)$ invariants *distincts*.

Or il y a $\frac{(3+k)(2+k)}{1 \cdot 2}$ intervalles; d'où

$$\frac{(3+k)(2+k)}{2} - 3(k+1) = \frac{k(k-1)}{1 \cdot 2}$$

relations ψ *distinctes* entre ces intervalles. En tout, on aura

$$\frac{(3+k)(2+k)(1+k)k(k-1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5}$$

relations ψ , d'où

$$\begin{aligned} & \frac{(3+k)(2+k)(1+k)k(k-1)}{5!} - \frac{k(k-1)}{2} \\ & \equiv \frac{k(k-1)}{2} \left[\frac{(3+k)(2+k)(1+k)}{60} - 1 \right] \end{aligned}$$

relations ψ satisfaites indistinctement par les $\frac{k(k-1)}{2}$ intervalles *calculés* au moyen des autres relations ψ , tous les autres intervalles restant arbitraires. C'est la *condition des $3 + k$ points*.

Elle peut se déduire directement de la condition des 6 points. Par exemple si $k = 4$, on fera le tableau des relations ψ , et l'on verra que 6 de ces relations sont distinctes, c'est-à-dire que les 15 autres en sont des conséquences, en vertu de la condition des 6 points.

4. On connaît les *relations* (*) de 5 points des systèmes (1) et (2) :

$$(1) \quad (1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5) \equiv \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & (12) & (13) & (14) & (15) \\ 1 & (21) & 0 & (23) & (24) & (25) \\ 1 & (31) & (32) & 0 & (34) & (35) \\ 1 & (41) & (42) & (43) & 0 & (45) \\ 1 & (51) & (52) & (53) & (54) & 0 \end{vmatrix} = 0.$$

$$(2) \quad (1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5) \equiv \begin{vmatrix} 1 & (12) & (13) & (14) & (15) \\ (21) & 1 & (23) & (24) & (25) \\ (31) & (32) & 1 & (34) & (35) \\ (41) & (42) & (43) & 1 & (45) \\ (51) & (52) & (53) & (54) & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

M. Mansion a indiqué une nouvelle forme de ces relations (**).

Il m'a semblé intéressant de chercher la relation

(*) LAGRANGE, *Solutions analytiques de quelques problèmes sur les pyramides triangulaires*. (NOUV. MÉM. AC. R. BERLIN ou OEUVRES COMPLÈTES, t. III, p. 677, 1773.)

L.-N.-M. CARNOT, *Mémoire sur la relation qui existe entre les distances respectives de cinq points pris dans l'espace*. (Paris, 1806, chez Courcier.)

A. CAYLEY, *On a theorem in the geometry of position*. (CAMBRIDGE MATH. JOURN. ou COLL. MATH. PAPERS. Livre I, Art. 1, p. 1, 1841.)

SCHERING, *Nachrichten*. (K. GES. WISS. Göttingen, p. 311, 1870.)

(**) P. MANSION, *Communication sur une nouvelle forme des relations des cinq points*. (ANN. SOC. SC. BRUXELLES, 1^{re} partie du tome XV, p. 8, 1890-1891.)

des 5 points pour un autre système; mon choix s'est fixé sur le système (6), parce que l'intervalle J_6 s'annule uniformément quand le point (x_2, y_2, z_2) vient coïncider avec le point (x_1, y_1, z_1) ; remarquons cependant que la réciproque n'est pas vraie. Les cinq points considérés sont numérotés 1, 2, 3, 4, 5.

Posons

$$J_6 \equiv z_j - z_i + x_i y_j - x_j y_i \equiv (ij) \equiv ij;$$

$$q_{ij} \equiv \begin{vmatrix} x_i & y_i \\ x_j & y_j \end{vmatrix};$$

d'où

$$q_{ij} \equiv (i\dot{j}) + z_i - z_j.$$

Nous avons l'identité :

$$\begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_4 \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ y_1 & y_2 & y_3 & y_4 \end{vmatrix} \equiv 0,$$

que nous pouvons écrire :

$$q_{12}q_{34} + q_{31}q_{24} + q_{14}q_{23} \equiv 0;$$

d'où

$$(12 + z_1 - z_2)(34 + z_3 - z_4) + (31 + z_3 - z_4)(24 + z_2 - z_4) \\ + (14 + z_1 - z_4)(23 + z_2 - z_3) \equiv 0$$

et 4 autres identités, qu'il est inutile de transcrire ici.

En ordonnant, nous obtenons :

$$\left\{ \begin{array}{l} z_1(34 + 42 + 23) + z_2(43 + 51 + 14) + z_3(12 + 24 + 41) \\ + z_4(21 + 13 + 52) + 0 + (12.34 + 51.24 + 14.23) \equiv 0; \\ z_1(35 + 52 + 23) + z_2(53 + 31 + 15) + z_3(12 + 25 + 51) \\ + 0 + z_5(21 + 13 + 32) + (12.53 + 51.25 + 15.23) \equiv 0; \\ z_1(45 + 52 + 24) + z_2(54 + 41 + 15) + 0 + z_4(12 + 25 + 51) \\ + z_5(21 + 14 + 42) + (12.45 + 41.25 + 15.24) \equiv 0; \\ z_1(45 + 53 + 54) + 0 + z_3(54 + 41 + 15) + z_4(13 + 35 + 51) \\ + z_5(31 + 14 + 45) + (13.45 + 41.55 + 15.34) \equiv 0; \\ 0 + z_2(45 + 55 + 34) + z_3(54 + 42 + 25) + z_4(25 + 35 + 52) \\ + z_5(52 + 24 + 45) + (23.45 + 42.55 + 25.34) \equiv 0. \end{array} \right.$$

Ajoutons membre à membre, après avoir changé les signes des termes des 2^e et 4^e identités, nous obtenons :

$$\begin{aligned} & 12.34 - 13.24 + 14.23 \\ & - 12.53 + 13.25 - 15.23 \\ & + 12.45 - 14.25 + 15.24 \\ & - 13.45 + 14.55 - 15.54 \\ & + 23.45 - 24.55 + 25.34 = 0. \end{aligned}$$

C'est la *relation de 5 points* du système (6).

La condition des 6 points s'exprime dans ce cas au moyen de trois déterminants *identiquement* nuls. En effet, considérons les relations :

$$\begin{aligned} (1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5) &= 0; \\ (1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 6) &= 0; \\ (1 \quad 2 \quad 3 \quad 5 \quad 6) &= 0; \\ (1 \quad 2 \quad 4 \quad 5 \quad 6) &= 0. \end{aligned}$$

Des trois premières, nous pouvons tirer les intervalles

$$(45), \quad (46), \quad (56);$$

ceux-ci, substitués dans la dernière relation, doivent donner une *identité*; or ces relations sont *linéaires* en (45), (46) et (56), donc il suffit d'écrire que ces équations sont compatibles, d'où un déterminant identiquement nul. C'est ce que j'ai *vérifié directement* aussi.

5. Dans la *Géométrie non euclidienne* (*) de M. Barbarin (p. 50), on lit :

« M. De Tilly a prouvé dans son *Essai de géométrie analytique* que la relation des 5 points devait nécessairement revêtir l'une des deux formes (1) ou (2). »

Remarquons que la relation de 5 points indiquée au numéro précédent n'a pas la forme (1) ni la forme (2). En réalité, M. Barbarin n'a pas bien rendu la pensée de De Tilly; celui-ci écrit, en effet (**) :

« On pourrait soutenir qu'en dehors des deux formes trouvées, il en existerait une troisième, distincte des deux autres, vérifiant également la condition des 6 points, et par conséquent capable d'exprimer la relation entre les 10 intervalles de 5 points de l'espace. En attendant que cette question soit complètement résolue par l'analyse pure, nous montrerons plus loin que la découverte d'une nouvelle fonction, si elle était possible, ne conduirait pas à un nouveau système de géométrie, distinct de ceux qui résultent des deux fonctions déjà trouvées (voir la note IV) (***). »

(*) Collection « Scientia », n° 15, 1902.

(**) *Loc. cit.*, p. 13.

(***) Cette note IV se trouve à la fin du mémoire cité de De Tilly. Voir sur le même sujet l'élégant mémoire de M. CH.-J. DE LA VALLÉE POUSSIN, *Sur la géométrie non euclidienne*. (ANN. SOC. SC. BRUXELLES, 19^e année, pp. 17-26 de la 2^e partie, 1894-1895.)

Il y aurait quelques remarques à faire concernant la fin de cette citation, mais pour le moment je me contenterai d'avoir montré que De Tilly ne contestait pas la possibilité de relations de cinq points autres que les relations (1) et (2).

Sur une nouvelle méthode de préparation de quelques éthers simples; par Th. Van Hove, ingénieur-chimiste, préparateur à l'Université de Gand.

Il y a fort longtemps, Reynoso (*) signalait le fait que les chlorhydrates de morphine et de cinchonine, chauffés avec de l'alcool à 200°, donnaient lieu à une transformation très faible de ce dernier en éther.

En 1901, Oddo (**) étudia l'action d'un grand nombre de sels métalliques sur les alcools au point de vue de l'éthérification de ceux-ci. Il constata que les sels facilement hydrolysables provoquent une transformation des alcools en éthers qui peut, dans certains cas, devenir assez importante, mais, sauf pour les alcools aromatiques, les rendements ne sont pas de ceux qui satisfont aux exigences d'une méthode de préparation.

Au cours de ses recherches sur les amines fluorées (***), le professeur Swarts avait observé que les chlorhydrates

(*) REYNOSO, *Ueber der Etherbildung*. (JOURN. FÜR PRAKT. CHEMIE, Bd LXIX, 52.)

(**) ODDO, *Aetherification mittels organischer Salze*. (CENTRALBLATT, 1901, II, 180.)

(***) SWARTS, *Sur quelques amines à radical alcoolique fluoré* (deuxième communication). (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], n° 8, pp. 955-969, 1904.)

de ces bases faibles, chauffés avec de l'alcool à une température supérieure à 150° , transformaient une grande partie de ce dernier en éther simple, le rendement pouvant même devenir théorique.

Au cours d'un travail encore inachevé, fait en collaboration avec le professeur Fréd. Swarts, dans le but de déterminer les relations entre la force de la base dont dérive le chlorhydrate et la vitesse de transformation de l'alcool en éther, ainsi que l'influence de la température de chauffe, j'ai pu constater que, parmi les chlorhydrates de bases employés, le chlorhydrate de quinoléine était l'un de ceux fournissant le meilleur résultat. En effet, après quarante-huit heures de chauffe à 180° avec $\frac{1}{100}$ mol. de $C_9H_7N.HCl$, 16 grammes d'alcool éthylique ont fourni 6^{gr}84 d'éther, et après un temps double, le rendement était de 9 grammes.

J'ai donc essayé ce sel, qui se prépare facilement à l'état pur en faisant arriver un courant d'acide chlorhydrique sec dans la solution étherée de la base, à la préparation de l'éther propylique normal, ainsi que de l'éther iso-amylque $[(CH_3)_2 - CH - CH_2 - CH_2]_2O$.

On sait que la préparation des éthers simples supérieurs ne réussit plus que fort mal ou même pas du tout par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, et que, pour en obtenir quelque peu, il faut passer par la méthode consistant à faire agir l'iodure alcoolique sur l'alcoolate correspondant. Cette dernière réaction ne donne encore, d'après Zander (*), que 25 % du rendement théorique pour le cas de l'éther propylique normal.

(*) ZANDER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CCXIV, p. 163.

ÉTHER PROPYLIQUE NORMAL.

Jusqu'ici, la seule méthode plus ou moins avantageuse pour la préparation de cet éther est celle décrite par Chancel (*), qui a fait agir l'iodure de propyle sur l'alcoolate, réaction qui, comme il a été dit plus haut, donne un rendement de 25 %. Linnemann (**) a fait agir l'oxyde d'argent ou de mercure sur l'iodure de propyle en solution dans l'acide acétique glacial; on obtient malheureusement, à côté de l'éther, de l'acétate de propyle, ce qui a rendu la purification du produit très difficile, comme l'auteur le constate d'ailleurs lui-même.

J'ai fait un premier essai qualitatif avec 50 grammes d'alcool propylique normal et 5 grammes de chlorhydrate de quinoléine; j'ai chauffé la solution alcoolique du sel pendant quatre jours en tube scellé à 180°. J'ai pu constater après ce temps que le contenu du tube s'était séparé en deux couches, l'une très colorée et constituée par un liquide aqueux épais, l'autre plus claire et mobile. A l'ouverture du tube, j'ai observé une très légère pression. La couche supérieure du liquide a été décantée à l'entonnoir à robinet et distillée; la distillation a commencé vers 45°, puis le thermomètre est monté très rapidement à 85°-85°, où il s'est maintenu à peu près pendant toute la durée de la distillation. Après lavage à l'eau et dessiccation sur du chlorure de calcium, j'ai obtenu un liquide bouillant relativement constant vers 86°.

(*) CHANCEL, *Ueber die Aether des Gährungs-Propylalcohols*. (ANNALEN DER CHEM. UND PHARM., CLI, p. 304.)

(**) LINNEMANN, *Die reinen normalen Propylverbindungen*. (ANNALEN DER CHEM. UND PHARM., CLXI, p. 37.)

L'analyse de ce produit m'a donné les résultats suivants :

0gr2505 de substance donnent :

$\text{CO}_2 = 0\text{gr}6351$, soit $\text{C} = 0\text{gr}1732$ ou 69.14 %

$\text{H}_2\text{O} = 0\text{gr}3076$, soit $\text{H} = 0\text{gr}03418$ ou 13.64 %

Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ $\text{C} = 70.58$ % $\text{H} = 13.72$ %

Le corps que j'avais entre les mains n'était donc pas pur et contenait probablement encore de l'alcool propylique inaltéré. En effet, le sodium réagissait sur ce produit en y produisant un précipité assez abondant d'alcoolate.

Dans le but de me procurer un éther plus pur et aussi d'établir le rendement de la réaction, j'ai chauffé huit tubes contenant chacun 50 grammes d'alcool propylique et 10 grammes de $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}.\text{HCl}$ pendant six jours et à 180° . J'ai pu constater qu'après ce temps, le volume de la couche aqueuse n'augmentait plus, ce qui semblait indiquer que la réaction était achevée.

Avant leur ouverture, j'ai refroidi les tubes dans un mélange réfrigérant, afin de pouvoir éventuellement recueillir sans trop de pertes les produits les plus volatils; la pression dans les tubes s'est trouvée nulle. Après décantation du liquide inférieur aqueux à l'entonnoir à robinet, j'ai distillé le produit de la réaction en ayant soin de bien refroidir le ballon récipient.

La distillation a commencé à 40° et a été poursuivie jusqu'au moment où le liquide distillé était formé exclusivement d'eau; j'ai obtenu ainsi 228 grammes de produit brut. Dans le ballon distillatoire restait un important résidu très coloré et épais. J'ai distillé aussi le liquide aqueux que contenaient les tubes et qui devait avoir en dissolution le chlorhydrate de quinoléine; j'ai recueilli ainsi, en opérant dans le vide, encore 13 grammes

d'éther. En lavant l'éther brut (241 grammes) à l'eau glacée (en tout $1\frac{1}{2}$ litre), pour lui enlever l'alcool propylique, son poids est tombé à 229 grammes. Enfin ces eaux de lavage soumises à une distillation ont encore fourni 4 grammes d'éther. Le rendement en produit insoluble dans l'eau est donc de 233 grammes, alors que théoriquement il en aurait fallu, pour les 400 grammes d'alcool employés, 343 grammes.

Une première rectification au déphlegmateur de Lebel à six boules, après une dessiccation prolongée du produit sur du chlorure de calcium, m'a donné :

de 50°-80° . .	48 grammes de produit		
80°-91° . .	167	—	—
Résidu . .	6	—	—

Le thermomètre est resté stationnaire entre 86°-90°.

Une nouvelle distillation des têtes a fourni :

de 50°-80° (constant vers 60°) . . .	16 grammes	
80°-91°	24	—

Le produit principal bouillant de 80° à 91°, et dont j'avais obtenu 190 grammes, est de l'éther propylique relativement pur. Mais les analyses que j'ai faites de ce produit m'ont démontré qu'il renfermait cependant une certaine quantité d'alcool propylique. La séparation de ce dernier par distillation est impossible, son point d'ébullition n'étant supérieur que de cinq degrés à celui de l'éther. J'ai essayé de l'éliminer en distillant sur du sodium ; mais cette méthode de purification est des plus onéreuses ; l'alcoolate très volumineux formé enrobe des quantités notables d'éther ; de plus, il soustrait le sodium au contact du liquide. On est donc obligé de répéter les distillations sur du sodium, ce qui entraîne chaque fois des pertes sensibles, et je ne suis d'ailleurs pas arrivé à

obtenir un produit qui fût tout à fait sans action sur le métal.

J'ai trouvé qu'il était plus avantageux de laver le produit à l'eau, quoique la solubilité de l'éther propylique dans l'eau ne soit pas négligeable; je suis arrivé, en opérant de la sorte, à obtenir un produit absolument exempt d'alcool propylique, et qu'il m'a suffi de sécher d'abord sur CaCl_2 , ensuite sur du sodium, pour obtenir un éther propylique rigoureusement pur et bouillant de 91° à $91^\circ 2$.

Le dosage de C et de H m'a donné les résultats suivants :

0gr261 de produit donnent :

$\text{CO}_2 = 0\text{gr}6708$, soit C = $0\text{gr}48294$ ou 70.09 %

$\text{H}_2\text{O} = 0\text{gr}3244$, soit H = $0\text{gr}03604$ ou 13.80 %

Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ C = 70.58 % H = 13.72 %

La densité de vapeur prise par la méthode de Hoffmann m'a donné :

Poids de substance.	Température.	Pression en millimètres de Hg (réduit à 0°).	Volume observé.	Densité déduite.	Poids moléculaire.
0gr0242	400°	81mm6	68cc2	3.49	100.5

Poids moléculaire théorique : 102.

La densité du liquide était, à $19^\circ 4$, $d = 0.7465$.

Zander (*) avait trouvé auparavant d à $21^{\circ}2 = 0.7443$.

L'analyse ainsi que les constantes physiques permettent donc de conclure à l'identité du produit que j'ai préparé, avec l'éther propylique normal.

Le rendement en éther relativement pur est de 55 %; les lavages et les distillations exigées pour l'obtention d'un produit chimiquement pur abaissent naturellement ce rendement dans une forte mesure. Je crois néanmoins que la réaction que j'ai étudiée constitue jusqu'à présent la plus avantageuse de celles qui ont été proposées pour préparer l'éther propylique, puisque, en opérant sur des quantités de matières relativement faibles, j'ai réalisé un rendement de 35 % en produit analytiquement défini.

J'ai indiqué plus haut que l'on recueille une quantité assez importante (16 grammes) d'un liquide distillant de 50° à 80° . Ce produit, rectifié plusieurs fois au Lebel, m'a fourni un liquide bouillant de 48° à 52° . Pour l'identifier, j'en ai pris la densité, qui a été trouvée d à $17^{\circ} = 0.875$, ce qui se rapproche beaucoup de celle du chlorure de propyle : 0.891.

J'y ai fait aussi un dosage de chlore.

Trouvé $\text{Cl} = 40.17\%$. Calculé pour $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ $\text{Cl} = 44.86\%$

La substance isolée est donc probablement du chlorure de propyle impur.

ÉTUDE DES RÉACTIONS SECONDAIRES.

Dans le but de régénérer la quinoline ayant servi à la préparation précédente, le résidu de l'opération constitué par la solution aqueuse du chlorhydrate de la base, résidu

(*) ZANDER, *Annalen der Chem. und Pharm.*, CCXIV, p. 163.

d'ailleurs fort coloré, a été traité par un excès de soude caustique et entraîné par la vapeur d'eau. J'ai pu constater que ce qui se laissait ainsi entraîner était tout à fait insignifiant, alors que la quinoléine elle-même est d'un entraînement très facile.

Cette base devait donc avoir subi une transformation. Après avoir décanté la solution aqueuse de soude, j'ai distillé la partie insoluble dans le vide. Après distillation d'un peu d'eau qui souillait encore le produit, j'ai pu isoler 56 grammes d'un liquide sirupeux, légèrement coloré en jaune, à odeur rappelant les bases pyridiques et distillant sous une pression de 50 millimètres, à une température de 255° à 250°. Ce qui restait dans le ballon distillatoire était constitué par une masse ayant la consistance de la poix et durcissant par refroidissement.

Après plusieurs distillations à la pression atmosphérique de la partie volatile, j'ai pu séparer 18 grammes d'un liquide distillant entre 550°-555° sans aucune décomposition. Comme j'avais reconnu que la réaction donne naissance à du chlorure de propyle, cette base à point d'ébullition élevée aurait pu être produite par condensation de ce dernier avec la quinoléine.

J'ai donc fait l'analyse de ce produit, ce qui m'a donné les résultats suivants :

0gr2555 de substance donnent :

$$\text{CO}_2 = 0\text{gr}7830, \text{ soit } \text{C} = 0\text{gr}21354 \text{ ou } 83.57 \%$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0\text{gr}233, \text{ soit } \text{H} = 0\text{gr}0259 \text{ ou } 10.14 \%$$

$$\text{Calculé pour } \text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \quad \text{C} = 84.50 \% \quad \text{H} = 9.47 \%$$

$$\text{— } \text{C}_9\text{H}_4\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 \quad \text{C} = 84.70 \% \quad \text{H} = 9.80 \%$$

Il n'y avait donc aucune conclusion à tirer de ces résultats.

D'autre part, la détermination du poids moléculaire par ébullioscopie m'a donné comme résultats :

Poids de substance.	$t' - t.$	Poids moléculaire trouvé.	Poids moléculaire calculé pour	
			$C_{18}H_{19}N.$	$C_{18}H_{25}N.$
0gr884	0.520	222	} 243	255
4gr417	0.775	239		
2gr070	1.110	244		

Dissolvant : 16 grammes éther éthylique.

Il était donc évident que le corps isolé n'était pas pur et probablement constitué par un mélange de dipropyl et de tripropyl-quinoléine ($C_{18}H_{19}N$ et $C_{18}H_{25}N$). J'ai vainement essayé de séparer les différents constituants de ce produit en le transformant en chromate; on sait, en effet, que les chromates des bases quinoléiques sont peu solubles et cristallisent facilement. Dans les tentatives faites pour obtenir les chromates des bases que j'avais isolées, j'ai chaque fois observé que l'acide chromique était réduit.

La séparation par cristallisation fractionnée des chlorhydrates ne réussit pas mieux, ces sels étant trop solubles.

La transformation en picrates m'a, par contre, donné de bons résultats; par cristallisation fractionnée de ceux-ci de l'alcool, j'ai pu isoler deux produits différents fondant : l'un à 189° - 190° , l'autre à 153° - 154° .

J'ai fait l'analyse de ces picrates par combustion et obtenu les résultats suivants :

0^{gr}2961 du produit fondant à 190° donnent :

0^{gr}6205 CO₂, soit C = 0^{gr}1692 ou C = 57.10 %

0^{gr}1335 H₂O, soit H = 0^{gr}01483 ou H = 5.008 %

Calculé pour C₁₅H₁₉N.C₆H₅O(NO₂)₃ C = 57.01 % H = 4.95 %

La substance soumise à l'analyse est donc bien le picrate de dipropyl-quinoléine.

0^{gr}3006 du picrate fondant à 133° ont donné :

0^{gr}6565 CO₂, soit C = 0^{gr}17904 ou 59.56 %

0^{gr}1490 H₂O, soit H = 0^{gr}01655 ou 5.507 %

Calculé pour C₁₅H₂₅N.C₆H₅O(NO₂)₃ C = 59.50 % H = 5.78 %

Les résultats de cette analyse indiquent donc que nous sommes en présence du picrate de tripropyl-quinoléine.

J'ai pu isoler les bases libres en traitant ces picrates par un excès de soude caustique et en épuisant par l'éther. J'ai ainsi obtenu, après évaporation du dissolvant, la dipropyl-quinoléine C₁₅H₁₉N distillant sans décomposition à 329° (corrigé) et la tripropyl-quinoléine C₁₈H₂₅N bouillant à 348° (corrigé).

En ce qui concerne la constitution de ces deux bases, il m'aurait fallu pouvoir disposer de plus grandes quantités que celles que j'avais pu isoler; j'espère d'ailleurs continuer mes recherches dans cette voie, d'autant plus que, à ma connaissance, ces bases n'ont pas été décrites.

Quant au produit indistillable dans le vide, je l'ai dissous dans du xylol et fait bouillir quelque temps au reflux avec du noir animal afin de le décolorer; j'ai obtenu ainsi par filtration une solution relativement

claire présentant une très forte fluorescence verte, solution que j'ai évaporée et reprise par l'alcool. J'ai précipité la solution alcoolique par l'acide picrique et obtenu ainsi une poudre amorphe d'un jaune brun qu'il m'a été tout à fait impossible de faire cristalliser proprement d'un dissolvant, afin de la purifier.

Il restait encore, pour compléter ces recherches, à établir combien du chlore provenant du chlorhydrate de quinoléine employé était passé à l'état de chlorure de propyle, et ce qui restait de chlore ionisable.

Dans ce but, j'ai chauffé deux tubes avec 50 grammes d'alcool propylique et 10 grammes de $C_9H_7N \cdot HCl$ pendant le même nombre de jours et à la même température que précédemment.

Le contenu d'un des tubes a été distillé et j'ai ainsi pu recueillir, en refroidissant convenablement le distillat, afin de condenser tout le chlorure de propyle, 52^{gr}5 de produit insoluble dans l'eau.

5^{gr}470 de ce liquide ont été introduits dans un tube en U et entraînés par un courant d'air sec à travers un tube contenant de la chaux pure chauffée au rouge.

Le dosage de chlore a donné les résultats suivants :

5^{gr}470 donnent 0^{gr}639 $AgCl$, soit 0^{gr}158 de chlore.

Dans les 52^{gr}5, il y avait donc 1^{gr}478 de Cl , soit 5^{gr}27 de C_3H_7Cl .

Les 10 grammes de $C_9H_7N \cdot HCl$ employés contenant 2^{gr}121 de chlore, les $\frac{2}{3}$ en étaient donc passés à l'état de chlorure de propyle.

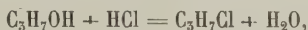
Pour doser le chlore ionisable, j'ai versé dans l'eau le contenu de l'autre tube; la réaction au papier de tournesol était neutre, ce qui exclut la présence d'acide chlor-

hydrique libre. J'ai traité le tout par un excès de carbonate de sodium pur, afin de séparer la base; le liquide filtré a été ramené à un volume de 500 centimètres cubes dont 100 centimètres cubes ont donné :

0^{gr}5575 AgCl, soit 0.1378 Cl, soit encore, pour les 500 centimètres cubes, 0^{gr}689 Cl, ce qui correspond au tiers restant.

Il est donc certain qu'une partie des bases formées dans la réaction était à l'état libre.

Pour ce qui est de l'interprétation du phénomène, on peut supposer que primitivement le peu d'eau que contient l'alcool ait hydrolysé en partie le chlorhydrate de quinoléine et que, dès lors, l'acide chlorhydrique libre ayant formé du chlorure de propyle :



celui-ci réagit à son tour, en partie sur l'alcool lui-même pour former l'éther simple, en partie sur la quinoléine pour former par condensation ces bases complexes que j'ai pu identifier.

Dans le but de m'assurer de l'exactitude de cette hypothèse, j'ai fait agir, à 180° et pendant le même temps que dans mes autres essais, l'alcool propylique sur la quinoléine libre, afin de voir si l'alcool lui-même ne pouvait pas agir comme substituant. A la distillation du produit de la réaction, j'ai pu constater que toute la quinoléine mise en œuvre était restée entièrement inaltérée. La présence de chlorure de propyle pour la formation de ces alkylquinoléines paraît donc nécessaire.

Je n'entamerai pas pour le moment la discussion de la réaction principale qui donne naissance à l'éther; celle-ci trouvera mieux sa place dans le travail fait en collaboration avec le professeur Fréd. Swarts et annoncé plus haut.

ÉTHER ISO-AMYLIQUE $[(CH_3)_2 - CH - CH_2 - CH_2]_2O$.

Cet éther, impossible à obtenir par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, qu'il transforme presque totalement en amylène, a été obtenu par Wurtz (*) par l'action de l'oxyde d'argent sec sur l'iodure d'iso-amyle. Le rendement est mauvais, une grande partie de l'éther se transformant, à mesure qu'il se forme, en alcool amylique et amylène.

Appliquant à l'alcool amylique la réaction qui m'avait réussi à obtenir facilement l'éther propylique, j'ai chauffé 50 grammes d'alcool amylique ordinaire et soigneusement rectifié avec 10 grammes de chlorhydrate de quinoléine pendant six jours à 180°. A l'ouverture du tube, je n'ai constaté aucune pression, preuve que la quantité d'amylène formé devait être assez restreinte ; le liquide toutefois était beaucoup plus coloré qu'avec l'alcool propylique. L'éther formé, décanté de la partie aqueuse, a été distillé au bain d'huile. La distillation commence vers 55° : il distille à ce moment un liquide à odeur d'hydrocarbure réagissant violemment sur le brome et probablement constitué par de l'amylène ; le thermomètre monte ensuite très rapidement jusque 100° : il distille à ce moment de l'eau ; la colonne thermométrique, après s'être fixée vers 130° pendant quelque temps, monte de nouveau très rapidement jusque 170°. Le reste du liquide bout de 170° à 172°5.

Une rectification au déphlegmateur de Lebel à six boules m'a fourni aux dépens de cette dernière portion un

(*) WURTZ, *Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie*, année 1856, p. 564.

liquide à odeur très agréable, distillant exactement à 172° .

L'analyse par combustion de ce produit m'a fourni les résultats suivants :

0gr2287 de substance donnent :

$\text{CO}_2 = 0\text{gr}6355$, soit $\text{C} = 0\text{gr}1733$ ou 75.77%

$\text{H}_2\text{O} = 0\text{gr}2889$, soit $\text{H} = 0\text{gr}0321$ ou 14.03%

Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ $\text{C} = 75.94\%$ $\text{H} = 13.92\%$

Le produit isolé est donc bien de l'éther amylique pur.

Pour établir le rendement de la réaction, j'ai chauffé cinq tubes contenant chacun 50 centimètres cubes d'alcool amylique et 10 grammes de $\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HCl}$ pendant le même nombre de jours et à la même température. Afin de perdre aussi peu que possible, j'ai distillé la totalité du liquide contenu dans les tubes au bain d'huile. Après distillation des têtes à la pression ordinaire, j'ai continué l'opération dans le vide, afin d'éviter de devoir surchauffer. J'ai obtenu ainsi 160 grammes de produit brut.

La rectification de ce liquide préalablement desséché sur du chlorure de calcium s'est effectuée au moyen d'un déphlegmateur de Lebel à trois boules de la manière suivante :

La distillation commence à 55° environ, le thermomètre s'élevant lentement sans se fixer jusque vers 75° , puis rapidement jusque 100° . J'ai recueilli entre ces limites de température 16 grammes de produit. La colonne thermométrique continue ensuite à monter rapidement, pour se fixer à 128° - 150° , température à laquelle il distille de l'alcool amylique inaltéré dont il a été recueilli 45 grammes. Enfin, le thermomètre montant toujours, d'abord lentement, puis rapidement jusque 170° , la majeure partie du liquide a passé à la distilla-

tion de 172° à 172°5; j'ai obtenu 97 grammes de ce dernier produit. Le résidu de la distillation était nul.

Une seconde rectification du produit bouillant de 150°-172°5 m'a fourni :

de 150°-172°.	. . .	14 grammes
172°-172°5	. . .	79 —
Résidu	. . .	3 —

La portion distillant de 172° à 172°5, rectifiée une dernière fois, a passé entièrement à la distillation à 172°2.

Pour m'assurer de la pureté du produit isolé, j'ai déterminé sa densité ainsi que son poids moléculaire par la densité de vapeur.

La densité à 19°2 a été trouvée : $d = 0.7767$. Perkin (*) avait trouvé auparavant d à 15° = 0.78073 et d à 25° = 0.77048, et Wurtz (**) d à 0° = 0.7994. On trouverait par interpolation qu'à 19°2 la densité de l'éther amylique se confond avec celle que j'ai trouvée.

La détermination de la densité de vapeur par la méthode de Hoffmann m'a donné les résultats suivants :

Poids de substance.	Température.	Pression en millimètres de Hg (réduit à 0°).	Volume observé.	Densité déduite.	Poids moléculaire.
0.0864	182°	174 ^{mm} 4	89 ^{cc} 2	5.443	156.7

(*) PERKIN, *Journ. für prakt. Chemie* (II), Bd XXXI, p. 315.

(**) WURTZ, *Jahresberichte über die Fortsch. der Chem.*, année 1856, p. 564.

Poids moléculaire théorique, 158.

Ces constantes physiques concordent donc bien avec celles de l'éther amylique.

Le rendement en produit presque pur est de 55 % du rendement théorique.

Comme je l'ai fait remarquer, la distillation avait montré la formation probable d'un peu d'amylène. Afin d'établir quelle était l'importance de cette réaction, j'ai fait agir du brome sur le produit de tête en prenant les précautions suivantes pour éviter une bromuration : 16 grammes de produit ont été traités par une solution concentrée de brome dans le bromure de potassium en présence de beaucoup d'eau; il a été ainsi employé 25^{gr}5 de brome, ce qui correspond à 11^{gr}15 d'amylène, les 4^{gr}85 qui ont échappé à l'action de l'halogène étant probablement du chlorure d'amyle.

En distillant le produit bromé obtenu après dessiccation, j'ai pu recueillir, en effet, quelques grammes d'un liquide bouillant de 102°-104° (point d'ébullition de $C_5H_{11}Cl = 102^\circ$); puis le thermomètre est monté rapidement jusque 170°-172°, où il s'est maintenu (bromure d'amylène).

D'autre part, la partie du produit qui avait passé à la distillation de 100° à 140° a donné par rectification 15 grammes d'un liquide distillant en majeure partie de 100° à 110°, sans toutefois présenter une grande constance dans le point d'ébullition, et qui est probablement aussi du chlorure d'amyle impur. J'y ai, en effet, par un essai qualitatif, trouvé une proportion notable de chlore.

Il me semble donc que, vu la facilité de purification de cet éther amylique, la méthode conduit à un résultat fort satisfaisant; d'autant plus que l'on se procure l'alcool

amylique facilement et à bon compte. D'autre part, le point d'ébullition relativement élevé de cet éther en ferait peut-être un dissolvant précieux, remplaçant avantageusement l'alcool amylique lui-même, dont il ne possède, entre autres avantages, pas l'odeur désagréable.

RÉACTIONS SECONDAIRES.

Il me restait encore à étudier les réactions secondaires comme je l'avais fait pour l'éther propylique. Dans ce but, j'ai traité par un excès de soude, afin de mettre la base en liberté, le résidu fortement coloré et demi-solide provenant de la distillation de l'éther. Après décantation, j'ai dissous le produit dans le chloroforme, décoloré par le noir animal, et soumis à la distillation après évaporation du dissolvant. Il a distillé sous 40 millimètres de pression entre 250° et 350° un liquide fortement sirupeux et coloré en brun. Une seconde rectification du produit volatil a été faite à la pression atmosphérique et ne m'a donné aucun résultat satisfaisant quant à la constance du point d'ébullition. Tout ce que j'ai pu observer, c'est que ces bases distillent sans aucune décomposition.

Une partie du produit a été dissoute dans le chloroforme et transformée en chlorhydrate en y faisant arriver un courant d'acide chlorhydrique sec; il s'est précipité une solution concentrée de chlorhydrate qui, placée pendant un temps fort long à l'exsiccateur, a fini par cristalliser. Étant donnée l'extrême solubilité de ce sel dans l'eau, il m'a été impossible de le purifier. Comme la transfor-

mation en picrate m'avait si bien réussi avec les bases provenant de la préparation de l'éther propylique, j'ai appliqué ce procédé à ce qui me restait de produit.

Après de nombreuses cristallisations de l'alcool, j'ai obtenu finalement à peu près 1 gramme d'un sel cristallisant en belles houppes légèrement fluorescentes, fondant à 180°, et que l'analyse m'a démontré être le picrate de diamylquinoléine :



En effet, 0^{gr}2780 de substance donnent :

$$\text{CO}_2 = 0^{\text{gr}}6082, \text{ soit } \text{C} = 0^{\text{gr}}165 \quad \text{ou } 59.67 \%$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0^{\text{gr}}1487, \text{ soit } \text{H} = 0^{\text{gr}}01652 \quad \text{ou } 5.94 \%$$

$$\text{Calculé pour } \text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{NO}_2)_3 : \text{C} = 60.25 \% \quad \text{H} = 6.02 \%$$

Il est donc fort probable que la réaction s'effectue tout à fait de la même manière que dans le cas de l'éther propylique et que le chlorhydrate de quinoléine employé est transformé par condensation avec le chlorure d'amyle en un mélange complexe de sels de bases plurisubstituées par le radical amyle.

En résumé, en chauffant les homologues supérieurs de l'alcool éthylique avec une quantité en somme relativement faible de chlorhydrate de quinoléine, on arrive à obtenir les éthers simples correspondants. Le procédé est d'exécution facile et conduit à un rendement supérieur à celui des méthodes employées jusqu'à ce jour.

D'autre part, les réactions secondaires transforment la quinoline en un mélange de bases plus complexes, dont

j'ai pu identifier quelques-unes. Comme, à ma connaissance, elles n'ont pas encore été décrites, il pourra être intéressant de chercher à en établir la constitution. Je me propose de poursuivre des recherches dans ce but.

En terminant, je tiens à adresser tous mes remerciements au Prof^r Fr. Swarts pour les conseils précieux qu'il a bien voulu me donner au cours du présent travail.

Université de Gand, laboratoire de chimie générale.
Gand, 1^{er} août 1906.



OUVRAGES PRÉSENTÉS.

Vandevelde (A.-J.-J.). Répertoire des travaux publiés sur la composition, l'analyse et la falsification des denrées alimentaires pendant l'année 1905. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (120 p.).

Monier (Marcel). Recherches chimiques et physiologiques sur le fer éliminé par les reins. Anvers, 1906; extr. in-8° (12 p.).

Crismer (L.). Températures critiques de dissolution. Leur application à l'analyse et à la préparation de produits organiques purs. Liège, 1906; extr. in-8° (10 p.).

— Les sciences de la matière en Belgique. Liège, 1906; in-8° (35 p.).

Depage (A.). Premier Congrès de la Société internationale de chirurgie. Bruxelles, 1905. Procès-verbaux, rapports et discussions. 1906; in-8°.

Doudou (Ern.). Preuves indiscutables que toutes les sources des terrains calcaires sont sujettes à la contamination et peuvent susciter des épidémies de fièvre typhoïde, cholérine, etc. Bruges, 1906; in-8° (7 p.).

Meunier (Fernand). Insectes de l'ambre de la Baltique. Insectes du copal. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (7 p.).

Ministère des Finances et des Travaux publics. Port d'Ostende. Diagrammes des variations de niveau de la mer observées à Ostende, 1904 et 1905.

BRUXELLES. *Société belge de géologie*. Bulletin, tome XIX, 1905.

Observatoire royal de Belgique. Annuaire météorologique pour 1906, publié par les soins de A. Lancaster.

— Liste alphabétique et index géographique des revues, journaux et collections périodiques (A. Collard). Bruxelles, 1905; gr. in-8° (109 p.).

Institut international de bibliographie. La réforme des bibliographies nationales et leur utilisation pour la bibliographie universelle. Rapport présenté au Ve Congrès international des éditeurs (Milan 1906) par Paul Otlet et Ernest Vandeveld. 1906; in-8° (8 p.).

— Édition sur fiches de la Bibliographie officielle de Belgique, partie LIVRES (fasc. 4 à 7, 1906); 999 fiches.

Rapport sur la situation de l'industrie minérale et métallurgique dans la province de Hainaut, 1905. Frameries, 1906; in-8° (51 p.).

La Cellule, recueil de cytologie, tome XXIII, 1^{er} fascicule. 1906.

GÖTTINGUE. *Vereinigung zur Förderung der angewandten Physik und Mathematik.* Die physikalischen Institute der Universität. Festschrift... am 9. Dezember 1905. Leipzig-Berlin, 1906; in-4°.

BERLIN. *Königl. geodätisches Institut.* Lotabweichungen, Heft III. — Bestimmung der absoluten Grösse der Schwerkraft zu Potsdam, mit Reversionspendeln (Kühnen und Furtwängler). 1906; in-4°.

HAMBOURG. *Bureau statistique du commerce.* Handel und Schiffahrt im 1905.

Bigelow (Frank-Hagar). Studies on the decennial periods in the lower strata of the atmosphere. Washington, 1906; in-4° (51 p.).

FRANCE.

Janet (Charles). Anatomie de la tête du *Lasius niger* Reine. Limoges, 1905; in-8° (40 p. et 3 pl.).

— Description du matériel d'une petite installation scientifique, 1^{re} partie. Limoges, 1903; in-8° (37 p., 1 tableau et 7 pl.).

Eiffel (G.). Les observations météorologiques du *Weather Bureau* de Washington. Paris, 1906; extr. in-8° (27 p. et 2 tableaux).

PARIS. *Ministère de l'Instruction publique*. Carte photographique du ciel. Zone — 1, feuilles 60, 84, 100, 102; zone + 1, feuilles 69, 84; zone + 3, feuilles 72, 86; zone + 5, feuilles 8, 19, 22; zone + 7, feuilles 10, 16, 174, 176; zone + 9, feuilles 8, 12, 64; zone + 18, feuilles 41, 178; zone + 20, feuilles 24, 133; zone + 22, feuilles 111, 118, 120, 124, 135, 150; zone + 24, feuilles 71, 73, 112, 127, 141, 145; zone + 7, feuilles 21, 22, 65.

— *Observatoire d'Abbadia*. Observations, tome III. 1905; in-4°.

— *Académie des sciences*. OEuvres d'Augustin Cauchy. 2^e série, tome I. 1905; in-4°.

ROUEN. *Société des Amis des sciences naturelles*. Bulletin, 1904.

BORDEAUX. *Société d'anatomie et de physiologie*. Bulletin, tome XXVI, 1905.

BORDEAUX. *Société des sciences*. Procès-verbaux, 1904-1905. Table générale des matières des publications de 1850 à 1900 (J. Chainé et A. Richard). 1905.

ARRAS. *Académie des sciences*. Mémoires, tome XXXV. 1904.

— Congrès des sociétés savantes tenu à Arras en 1904.

ANGERS. *Société d'agriculture, sciences et arts*. Mémoires, 5^e série, tome VIII. 1905.

GRANDE-BRETAGNE ET COLONIES BRITANNIQUES.

Eliot (Sir John). Climatological atlas of India. Calcutta, 1906; in-folio. (32 p. et 120 cartes.)

Dominion of Canada. Map showing mounted police stations in the North-West territories, 1904. (2 f. in-plano.)

— Map showing mounted police stations in North-Western Canada. 1904. (2 f. in-plano.)

LONDRES. *Royal astronomical Society*. Memoirs, vol. LVI. 1906; in-4°.

LE CAP. *Geological Commission*. Geological map of the Cape of Good Hope, sheet 1. 1906; feuille in-plano.

CANADA. *Department of the Interior*. Map of Ontario, sheet 1 and 2. In-plano.

— Explorations in Northern Canada, Greenland and Alaska. 1904; in-plano.

WELLINGTON. *New Zealand Institute*. Transactions and proceedings, vol. XXXVIII. 1906.

ITALIE.

Brioschi (Francesco). Opere matematiche, tome IV. Milan, 1906; in-4°.

Galilée. Opere, volume XVII e XVIII. Florence, 1906; 2 vol. in-4°.

Guccia (G.-B.). Sopra una nuova espressione dell'ordine e della classe di una curva gobba algebrica. Palerme, 1906; extr. in-8° (2 p.).

— Un théorème sur les courbes algébriques planes d'ordre n . — Un théorème sur les surfaces algébriques d'ordre n . Paris, 1906; extr. in-4° (8 p.).

Maria (Gius. de). Nuovo preparato per la conservazione delle salme. Turin, 1906; in-8° (13 p.).

TURIN. *R. Accademia d'agricoltura*. Annali, volume 48, 1905.

— *R. Accademia d'agricoltura*. Annali, 1906.

— *R. Accademia delle scienze*. Memorie, tomo LV, 1905; in-4°.

NAPLES. *R. Accademia delle scienze fisiche e matematiche*. Atti, vol. XII, 1905; in-4°.

— *Zoologische Station*. Jahresbericht für 1905.

PAYS DIVERS.

Omori (F.). Note on the San Francisco earth-quake of April, 18, 1906. Tokyo, 1906; extr. in-8° (3 p. et 1 pl.).

Conseil permanent international pour l'exploration de la mer. Bulletin, 1905-1906, n° 2. — Publications de circonstance, n° 13^c: Die Ostseefischerei in ihrer jetztigen Lage

(dritter Teil). IV : Uebersicht über die Seefischerei Finnlands (J. Alle Sandman). 1906.

Olan (J.-W.-Th.). *Trisectio arcus et anguli*. Gothembourg, 1906; in-4° oblong (11 p.).

Sars (G.-O.). *An account of the Crustacea of Norway*, vol. V, pars 13 and 14. Bergen, 1906; in-8°.

Rydberg (Gust.). *Zur Geschichte des französischen* **Œ** II, 4. *Monosyllaba im Französischen : Die Entwicklung des lat. EGO*. Upsal, 1906; in-8°.

SAN FERNANDO. *Instituto y Observatorio de marine de San Fernando*. *Anales*, 1905. In-4°.

UPSAL. *Université*. *Arsskrift*, 1905.

BERGEN. *Museum*. *Aarbog*, 1906.

GOTHEMBOURG. *Högskola*. *Aarskrift*, Band XI, 1905.

DELFT. *Technische Hoogeschool*. *Het ontstaan en verdwijnen van waterstof en methaan onder den invloed van het organische leven*. (Nicolaas-Louis Söhngen.) 1906; in-8° (140 p.).



BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1906. — N° 11

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 3 novembre 1906.

M. J.-B.-V. MASIUS, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier EDM. MARCHAL, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. C. Le Paige, *vice-directeur* ; C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, Julien Fraipont, A. Jorissen, Ch. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, *membres* ; Max. Lohest et A. Rutot, *correspondants*.

CORRESPONDANCE.

Hommages d'ouvrages :

- 1° *Ueber Kathodenstrahlen* ; par P. Lenard, associé ;
2° *Recherches sur l'élasticité* ; par P. Duhem, associé ;
3° *Die Trochiliskien* ; par A. Karpinsky, associé ;
4° *Les nombres positifs* ; par M. Stuyvaert ;
5° a) *Les eaux artésiennes et médicinales d'Ostende* ;
b) *Contribution à la thérapie des eaux minérales naturelles* ;
c) *La science expérimentale et l'avenir de l'humanité* ; par Jules Félix ;
6° *La théorie du neurone dans la dernière période décennale, 1896-1906* ; par Micheline Stefanowska ;
7° a) *Le sac embryonnaire de Phaseolus vulgaris* ; b) *Contribution à l'étude phytogéographique de la zone maritime belge* ; par C. De Bruyne ;
8° a) *Traité de géométrie descriptive et géométrie cotée* ;
b) *Sur les surfaces admettant les plans de symétrie du tétraèdre régulier et du cube* ; c) *Sobre el número de números primos, desde 1 hasta N* ; etc., par Ernest Lebon (présentés par M. Neuberg, avec une note qui figure ci-après).
— Remerciements.
-

NOTE BIBLIOGRAPHIQUE.

M. Désiré-Ernest Lebon, agrégé de l'Université de France, professeur de mathématiques au Lycée Charlemagne, à Paris, membre de plusieurs sociétés savantes,

fait hommage à la Classe d'un grand nombre de ses publications, ainsi que d'une notice sur ses travaux mathématiques, d'une analyse de ces travaux par Fr. Loliée et d'une notice biographique et bibliographique par Curinier.

Ces notices me permettent de ne signaler ici que les travaux les plus importants de M. Lebon.

Citons en première ligne l'*Histoire abrégée de l'astronomie*, à laquelle l'Académie française a décerné le prix Furtado. Cet ouvrage a été l'objet de bien des appréciations flatteuses et a attiré l'attention de plusieurs corps savants. Il donne les biographies des principaux astronomes et géodésiens, depuis l'antiquité jusqu'à nos jours, et contient un résumé succinct de leurs travaux les plus importants. Il renseigne sur les préoccupations passées, les perfectionnements et les besoins de la science actuelle.

Les écrits de M. Lebon sur la géométrie descriptive, très nombreux, ont de grands mérites scientifiques et didactiques. Son *Traité de géométrie descriptive* (comprenant la géométrie cotée) a été présenté à l'Académie des sciences de Paris, dans sa première édition, par Jules de la Gournerie et, dans sa troisième, par M. Henri Poincaré.

Parmi les travaux de géométrie, nous faisons remarquer les suivants : 1° *Sur les surfaces admettant les plans de symétrie du tétraèdre régulier et du cube*; 2° *Théorie et applications des sections homothétiques de deux quadriques homothétiques*; 3° *Solution du problème de Malfatti*; 4° *Sur l'arête de rebroussement d'une développable*; 5° *Développable circonscrite à deux coniques*.

Les dernières recherches de M. Lebon se rapportent à des questions ardues d'arithmétique supérieure, à savoir :

*Le nombre et la somme des nombres premiers de 1 à N;
Construction de tables permettant de trouver rapidement les
facteurs premiers d'un nombre composé.*

J. NEUBERG.

RAPPORTS.

Il est donné lecture des rapports :

1° De MM. Jorissen et Spring sur une *Nouvelle méthode d'analyse permettant de déterminer quantitativement et en moins d'une heure le dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates de chaux minéraux*; par Georges Negre, à Neuilly-sur-Seine. — Dépôt de la note aux archives et copie du rapport à l'auteur;

2° De M. Neuberg sur une *Solution du problème de Malfatti dans le tétraèdre*; par L. Godeaux, étudiant. — Même décision.

Sur le méthyl-heptyl-carbinol normal



par Joseph Van Gysegem, docteur en sciences.

Rapport de M. Louis Henry, premier commissaire.

« Au nonane normal



correspondent quatre alcools secondaires isomères
 $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH}). \end{array}$ »

J'ai déjà indiqué dans une notice préliminaire insérée dans le *Bulletin* pour l'année 1905, page 19, l'intérêt que présente cette série au point de vue de la *volatilité* surtout.

M. Van Gysegem a entrepris la préparation et l'étude du premier terme de ce groupe, le *méthyl-heptyl-carbinol* normal $\text{H}_5\text{C} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{C}_7\text{H}_{15}$. Son mémoire a pour but de faire connaître les résultats des recherches qu'il a exécutées dans ce but.

Le méthyl-heptyl-carbinol résulte de l'action de l'*aldéhyde acétique* $\text{H}_5\text{C} - \text{CHO}$ sur l'*heptyl-bromure de magnésium* $\text{H}_{15}\text{C}_7 - \text{Mg}.\text{Br}$ dans l'éther. C'est un liquide bouillant à $197^\circ\text{--}198^\circ$, sous la pression ordinaire.

A cette occasion, M. Van Gysegem rapporte que la méthode la plus avantageuse pour obtenir l'alcool heptylique normal est non l'hydrogénation de son aldéhyde, l'œnanthol, procédé seul usité jusqu'ici, mais celle de son acide, l'acide œnanthylique $\text{C}_6\text{H}_{13} - \text{CO}(\text{OH})$, par la méthode de M. Bouveault. Le rendement atteint jusqu'à 90 %.

Sont décrits les éthers chlorhydrique, bromhydrique et acétique du méthyl-heptyl-carbinol ainsi que ses dérivés méthylique et éthylique. Ces derniers ont été obtenus par voie synthétique et non à l'aide de l'alcool lui-même : ils résultent de la réaction de l'heptyl-bromure de magnésium $\text{C}_7\text{H}_{15}.\text{Mg}.\text{Br}$ sur les dérivés *monochlorés*, d'ordre aldéhydique, de l'oxyde de méthyle-éthyle $\text{CH}_5 - \text{CH} < \overset{\text{Cl}}{\text{OCH}_5}$ et de l'oxyde d'éthyle $\text{H}_5\text{C} - \text{CH} < \overset{\text{Cl}}{\text{O}.\text{CH}_2} - \text{CH}_3$.

Soumis, à froid, à l'action oxydante du mélange chro-

mique, cet alcool nonylique secondaire se transforme nettement en son *acétone*, la cétone méthyl-heptylique normale $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_7\text{H}_{15}\text{n}$, éb. $190^\circ\text{-}191^\circ$. Celle-ci, oxydée à son tour, par le même mélange, à *chaud*, fournit, non moins nettement, les acides acétique et heptylique. La règle de Popoff trouve dans le cas présent une confirmation complète, du genre le plus intéressant.

La *cétone métyl-heptylique* a été obtenue aussi par l'auteur, par voie synthétique, selon la méthode de M. Blaise, en faisant réagir le *nitrile acétique* sur l'heptylbromure de magnésium. On sait que cette méthode est peu rémunératrice dans le groupe aliphatique.

A la fin de son travail, M. Van Gysegem fait connaître un nouvel hydrocarbure éthylénique en C_9 , le *nonylène*, C_9H_{18} , éb. 154° , qui est vraisemblablement le *méthyl-hexyl-éthylène* normal symétrique $\text{H}_5\text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_{15}$. Ce corps résulte de l'action de la potasse caustique solide sur le bromure de nonyle secondaire.

Le mémoire de M. Van Gysegem représente une grande somme de travail, exécuté avec soin et persévérance. Il constitue une contribution d'un incontestable intérêt à l'étude de l'isomérisie dans les dérivés secondaires des hydrocarbures à chaîne carbonée normale.

J'en propose volontiers l'insertion dans le *Bulletin*. »

M. Spring, second commissaire, déclarant se rallier à cette proposition, celle-ci est adoptée par la Classe.



COMMUNICATIONS ET LECTURES.

M. W. Spring, membre de la Commission des paratonnerres, signale qu'il circule dans le public, depuis quelque temps déjà, une brochure intitulée : *Nouvelles découvertes avec leur application aux paratonnerres*, due à M. J. Boens, de Saint-Gérard (Namur), et qui porte, sous le titre, la mention : *Conclusions adoptées par l'Académie des sciences*. Le défaut de précision de cette mention pouvant faire croire que l'auteur se réfère à l'Académie de Belgique, M. Spring demande si la Classe des sciences ne juge pas utile de prévenir tout malentendu à ce propos, en faisant savoir que, dans la séance du 8 mai 1906, page 253 du *Bulletin* (sciences) imprimé cette année, il a été donné lecture d'un rapport de M. De Heen sur la communication suivante : « *Recherches sur l'électricité statique. Nouvelles découvertes avec leur application aux paratonnerres* ; par J. Boens, électricien. — Dépôt aux archives, ce travail ayant déjà été imprimé. » Or, ni l'Académie ni la Commission des paratonnerres, nommée par elle, n'ont donc eu à se prononcer sur la valeur des conceptions de M. Boens. — Adopté.

Les lancers de ballons-sondes du Service météorologique de Belgique; par Alb. Lancaster, membre de l'Académie.

La Classe se souvient probablement de la communication que, l'année dernière, lui fit M. le Ministre de l'Intérieur à la demande du Gouvernement russe et à l'effet d'examen, des vœux et résolutions de la IV^e Conférence internationale d'aérostation scientifique, qui s'était tenue à Saint-Pétersbourg en août 1904.

L'un de ces vœux était relatif à la participation éventuelle de la Belgique aux lancers réguliers de ballons-sondes, et dans le rapport que j'eus l'honneur de présenter à la Classe au sujet de la communication de M. le Ministre, j'annonçai que depuis un certain temps déjà je m'occupais d'organiser ces lancers à Uccle, et que j'espérais pouvoir les inaugurer très prochainement.

Depuis le mois d'avril dernier, le Service météorologique accomplit le vœu du Congrès de Saint-Pétersbourg, et sept ascensions de ballons ont eu lieu jusqu'ici. Toutes, sauf une, ont parfaitement réussi, et je me propose d'exposer rapidement quelques-uns des résultats obtenus.

On sait que les lancers internationaux de ballons-sondes remontent à quelques années seulement. Ils s'effectuent le premier jeudi de chaque mois. Exceptionnellement, ils sont retardés jusqu'au deuxième jeudi, comme le cas arrive cette année pour novembre, le premier jeudi de ce mois coïncidant avec la fête de la Toussaint.

Les pays qui prennent part à ces expériences d'exploration de la haute atmosphère sont encore peu nombreux : dix seulement, la Belgique comprise.

Le lieu de départ de nos ballons est l'Observatoire, situé à l'altitude de 100 mètres.

Nous faisons usage de deux ballons accouplés en tandem, ayant généralement comme diamètre 1 900 et 1 550 millimètres respectivement. Ils sont en caoutchouc et gonflés à l'hydrogène.

L'enregistreur qu'ils portent est du constructeur Bosch, de Strasbourg, et il comprend : un baromètre, deux thermomètres (systèmes Hergesell et Teisserenc de Bort) et un hygromètre (à cheveux). La description de cet appareil a été donnée dans la revue *Ciel et Terre*, numéro du 1^{er} mai 1906, page 152.

Cette revue a aussi publié des comptes rendus sommaires des sept ascensions effectuées jusqu'à ce jour. Les résultats définitifs et complets paraîtront dans les *Annales* du Service météorologique et dans le recueil de la Commission internationale d'aérostation scientifique. Je me permets de dire ici, incidemment, que cette Commission m'a fait l'honneur, il y a peu de temps, de m'élire au nombre de ses membres.

J'ai réuni dans le tableau que l'on trouvera plus loin quelques données se rapportant à nos lancers. Celui du 6 septembre n'a pas fourni d'indications météorologiques, l'instrument ayant, au départ, été jeté par le vent contre un bâtiment.

Résultats généraux des ascensions.

DATE.	Heure du départ.	Heure de l'atterrissage.	Point d'atterrissage.	Distance directe d'Ucle.	Direction par rapport à Ucle.	Vent à terre au départ.	Hauteur maximum atteinte.	Température au départ.	Température minimum atteinte.	Humidité relative au départ.	Humidité minimum pendant l'ascension.
5 avril.	h. m. 7 24	h. m. 9 44	Wancenne (près de Beauraing).	Kilom. 85	SSE.	S.	45 440	409	— 57,4	% 80	% 32
3 mai.	7 44	9 20	Borkelschaft (Hollande).	402	ENE.	SSW.	46 970	42,4	— 62,6	90	48
7 juin.	6 52	9 6	Aibes (France).	63	SSW.	NE.	45 690	43,7	— 65,7	79	22
5 juillet.	7 7	9 40	Rhode-St-Genèse.	6	S.	NE.	45 682	46,6	— 58,0	93	49
2 août.	7 3	8 27	Wellen (au sud de Hasselt)	69	E.	SSE.	48 835	22,0	— 62,5	72	39
6 septembre.	7 24	40 30	Olk (près de Trèves).	203	SE.	SW.	?	45,4	?	86	?
4 octobre.	7 4	8 48	Villers-Jc-Temple (près de Nandrin).	79	ESE.	Calme.	43 974	44,9	— 72,0	100	9

Les ballons sont tombés une fois en Hollande, une fois en France, une fois en Allemagne et quatre fois en Belgique. Chaque fois l'enregistreur et les ballons ont été assez promptement réexpédiés à Uccle par les personnes qui les avaient trouvés.

Cinq des ascensions ont duré un peu plus de 2 heures (2 h. 10 m. en moyenne), et les deux autres 1 h. 20 m. Le point culminant a été atteint quatre fois après 1 heure de montée, une fois après 46 minutes, une autre fois après 50 minutes seulement.

Ce sont les ballons lâchés le 2 août qui sont parvenus à la plus grande hauteur, soit 18 855 mètres.

La température la plus basse, — 72°0, a été enregistrée le 4 octobre, par 11 252 mètres d'altitude.

Le plus bas degré hygrométrique, 9 %, a été enregistré également le 4 octobre, à 4 640 mètres de hauteur.

Nous ajouterons aux données du tableau ci-dessus quelques indications non dépourvues d'intérêt. Elles se rapportent aux éléments température et humidité.

TEMPÉRATURE.

Ascension d'avril. — A la montée, l'appareil marque — 56°4 à l'altitude de 15 940 mètres. Puis une inversion thermique se produit, et entre 14 000 et 15 000 mètres le minimum thermométrique n'est plus que de — 45°8. Le minimum absolu (— 57°4) se produit à la descente, par 13 500 mètres de hauteur.

Ascension de mai. — Le minimum absolu (— 62°6) a lieu à la montée, par 10 160 mètres d'altitude. Puis se

produit une grande inversion : à la hauteur maximum atteinte par les ballons, la température s'est relevée à $-42^{\circ}0$. A la descente, à 9 800 mètres, le froid est de $-61^{\circ}9$.

Ascension de juin. — Minimum absolu ($-65^{\circ}7$) à la montée, à 11 460 mètres de hauteur. Ensuite inversion jusqu'au point culminant de l'ascension, où le thermomètre indique $-54^{\circ}5$. A la descente, entre 11 580 et 10 650 mètres d'altitude, la température est de $-62^{\circ}9$.

Ascension de juillet. — Minimum absolu ($-58^{\circ}0$) à la montée, par 9 800 mètres de hauteur. Inversion ensuite, avec $-50^{\circ}0$ seulement au point culminant (15 682 mètres). A la descente, à 9 700 mètres, la température s'abaisse à $-54^{\circ}2$.

Ascension d'août. — Minimum absolu ($-62^{\circ}5$) à la montée (15 764 mètres d'altitude). Au point culminant de l'ascension (18 855 mètres), $-50^{\circ}5$ seulement. A la descente, $-58^{\circ}0$ à 15 055 mètres. Il y a eu inversion dans une couche épaisse de 4 000 mètres environ, entre 15 800 et 18 000 mètres de hauteur.

Ascension d'octobre. — Les deux thermomètres ont montré quelque désaccord dans les hautes régions. Celui d'Hergesell a enregistré son minimum absolu ($-65^{\circ}5$) à la montée, par 11 524 mètres d'altitude; celui de Teisserenc de Bort marquait alors $-68^{\circ}8$, mais il a atteint $-72^{\circ}0$ à la descente, par 11 252 mètres; l'Hergesell indiquait à ce moment $-64^{\circ}5$. Au point culminant de l'ascension, les deux instruments renseignaient respectivement : Hergesell, $-64^{\circ}4$; Teisserenc de Bort, $-71^{\circ}4$.

HUMIDITÉ RELATIVE.

Ascension d'avril. — Le minimum, 52 %, est enregistré à la hauteur de 5 940 mètres, à la descente. On constate 54 % entre 14 000 et 15 000 mètres, à la montée.

Ascension de mai. — Minimum, 48 %, à 10 330 mètres, à la descente. A partir de 15 500 mètres à la montée et jusqu'à 6 800 mètres à la descente, l'hygromètre reste au-dessous de 30 %, et de 16 500 à 8 000 mètres, à la descente, il marque moins de 25 %.

Ascension de juin. — Minimum, 22 %, inscrit deux fois : la première, 8 minutes après le départ, à 2 520 mètres de hauteur; la seconde, 4 minutes avant l'atterrissage, à 1 310 mètres.

L'ascension du 7 juin est très intéressante au point de vue de l'humidité. Elle montre qu'à une élévation au-dessus du sol relativement faible, existait une couche très sèche. Au delà de 5 000 mètres, le degré hygrométrique était sensiblement plus élevé, assez uniforme et de 40 % en moyenne; à la descente, entre 15 500 et 10 500 mètres, il tombe à 33 %.

Le ciel était pur dans la matinée du 7 juin.

Ascension de juillet. — Minimum, 19 %, au point culminant. A partir de 14 000 mètres à la montée, jusqu'à 8 000 mètres à la descente, l'humidité reste comprise entre 25 % et 19 % (moyenne = 22 %).

Contrairement à ce qui s'était passé en juin, le degré hygrométrique s'est maintenu élevé (91.5 % en moyenne) dans la partie inférieure de l'atmosphère, jusqu'à l'altitude de 4 500 mètres environ.

Ascension d'août. — Le minimum, 59 %, relativement élevé, se produit à la montée, entre 5 500 et 7 000 mètres.

Ascension d'octobre. — Le minimum absolu, 9 %, est exceptionnellement bas. Il a lieu à la montée, à l'altitude de 4 640 mètres. Il est à remarquer qu'à terre il y avait du brouillard, que l'air était donc saturé au moment du départ. Les très faibles degrés hygrométriques suivants ont encore été relevés :

11 %		à 11 524 mètres	
13 %		à 13 971	» (point culminant
14 %		à 11 252	» de l'ascension).
15 %		à 1 929	»
16 %		à 1 838	»
17 %		à 1 672	»

Au-dessous de 2 000 mètres, à la montée, l'humidité moyenne était de 92 %. Au-dessous de 700 mètres, à la descente, elle était de 86 %.

GRADIENT THERMIQUE.

Si l'on néglige les petites inversions thermiques qui, à deux reprises, ont été constatées au voisinage du sol, on obtient pour chaque ascension, et en se limitant à la partie de l'atmosphère comprise entre l'altitude de 100 mètres (Observatoire d'Uccle) et celle de 10 000 mètres environ, les valeurs suivantes de décroissement de la température par 100 mètres d'élévation :

Avril	0,62
Mai	0,74
Juin	0,55
Juillet	0,76
Août	0,64
Octobre	0,69
MOYENNE . . .	0,67

La moyenne ci-dessus n'est plus que de $0^{\circ}58$ si l'on porte les déterminations du gradient thermique sur la couche atmosphérique comprise entre la surface terrestre et la hauteur de 2 500 mètres.

D'après de nombreuses observations effectuées sur une grande étendue du globe, on a calculé que le décroissement thermique est le plus accentué dans la période avril-août, et qu'il atteint alors $0^{\circ}666$ par 100 mètres d'élévation (1). Or, il est intéressant de voir que la valeur moyenne obtenue par nos ascensions de cette année au cours de la même période est à peu près identique à celle que nous venons de citer. Elle est en effet de $0^{\circ}662$.

GRANDES INVERSIONS DE TEMPÉRATURE.

Les ascensions de ballons-sondes ont révélé un phénomène très intéressant de la haute atmosphère. Presque invariablement, les ballons rencontrent, entre 10 000 et 15 000 mètres d'altitude, une couche plus ou moins épaisse où la température se relève sensiblement (2). La hauteur moyenne de cette couche, d'après de nombreuses observations, est de 11 kilomètres, et Hergesell a montré qu'elle constitue un courant tout à fait distinct, ayant

(1) *Annuaire météorologique pour 1906*, publié par les soins de A. LANCASTER; p. 301.

(2) Voir ASSMANN, *Ueber die Existenz eines wärmeren Luftstromes in der Höhe von 10 bis 15 km.* (SITZUNGSBER DER K. PREUSSISCHEN AKAD. DER WISSENSCH. ZU BERLIN, 1902, t. XXIV), et *Ciel et Terre*, XXIV^e année, p. 292.

une existence propre au milieu de la masse atmosphérique située à ces grandes hauteurs (1). Nos ballons-sondes ont confirmé l'existence de cette couche, qu'ils ont traversée entre 10 000 et 14 000 mètres.

En avril, l'inversion thermique a commencé à partir de 13 940 mètres; en mai, à partir de 10 160 mètres; en juin, à 11 460 mètres; en juillet, à 9 829 mètres; en août, à partir de 13 764 mètres. La moyenne de ces cinq nombres est de 11 830 mètres. Lors de l'ascension d'octobre, le phénomène a été indistinct, et il y a eu plutôt isothermie entre 11 500 et 14 000 mètres.

En mai, sur une distance en hauteur de 6 800 mètres, le réchauffement a été de 22° environ. En avril, sur un parcours de 1 050 mètres seulement, la hausse thermométrique a atteint près de 15°. Dans les autres mois, on a constaté :

Juin, hausse de 11°2 dans une couche de 4 230 mètres.

Juillet — 8°0 — — 5 850 —

Août — 9°5 — — 5 070 —

Ces valeurs auraient très probablement été plus élevées si les ballons avaient pu monter davantage, car le maximum de l'inversion s'est produit dans les cinq cas au point culminant de l'ascension.

On voit, par ces résultats préliminaires de nos premiers lancers de ballons-sondes, tout l'intérêt que présentent ces sondages de la haute atmosphère. Et les résultats isolés acquièrent une importance beaucoup plus

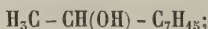
(1) Voir *Ciel et Terre*, XXVI^e année, p. 610.

grande encore, lorsqu'on les met en regard de ceux recueillis dans d'autres stations. Les faits déjà acquis après quelques années seulement d'expériences de ce genre, permettent d'espérer, dans l'avenir, une ample moisson de données sur les conditions physiques des régions élevées de l'océan aérien (1).

En terminant ce court exposé des premières recherches entreprises par le Service météorologique dans ce domaine nouveau d'investigation scientifique, je me fais un devoir de remercier ici deux des membres de mon personnel, M. J. Vincent, météorologiste, et M. F. Hooreman, aide, à qui j'avais confié le soin d'organiser les opérations délicates de nos lancers de ballons-sondes. J'aime à dire qu'ils les ont menées à bonne fin, à mon entière satisfaction. Ce sont eux également, et particulièrement M. Hooreman jusqu'ici, qui ont fait le dépouillement et la réduction des diagrammes de l'enregistreur, travail qui exige un soin et une attention tout particuliers.

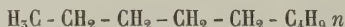
Mes remerciements doivent aussi s'adresser à M. le Prof. Dr H. Hergesell, président de la Commission internationale d'aérostation scientifique, directeur du Service météorologique d'Alsace-Lorraine, dont les conseils nous ont été bien précieux et qui a eu l'obligeance de surveiller la construction de nos enregistreurs.

(1) On trouvera dans l'*Annuaire météorologique* pour 1902, pp. 320 à 372, un très intéressant résumé, par M. E. Vanderlinden, de nos connaissances actuelles sur *Les conditions météorologiques de la haute atmosphère*.

Sur le méthyl-heptyl-carbinol normal

par Joseph Van Gysegem, docteur en sciences.

Au nonane normal



correspondent *quatre* alcools secondaires — $\text{CH}(\text{OH})$ — isomères.

Je me suis proposé de faire et d'étudier le dérivé α de cette série :



ou le méthyl-heptyl-carbinol normal.

J'ai l'honneur de rendre compte à l'Académie des recherches que j'ai exécutées dans ce but.

Le méthyl-heptyl-carbinol résultant de la réaction de l'aldéhyde acétique $\text{H}_5\text{C} - \text{CHO}$ sur l'heptyl-bromure de magnésium $\text{C}_7\text{H}_{15} - \text{Mg} . \text{Br}$, j'avais donc avant tout à m'occuper de la préparation de l'alcool, heptylique normal et primaire et de son éther bromhydrique.

A. — Préparation de l'alcool heptylique normal et primaire



Cet alcool a été obtenu jusqu'ici par l'hydrogénation de son aldéhyde, l'œnanthol $\text{H}_{15}\text{C}_6 - \text{CH} = \text{O}$, hydrogénation réalisée par l'amalgame sodique en présence de l'acide acétique aqueux. Cette méthode est moins aisée en fait qu'en apparence.

L'emploi de l'amalgame aluminique en présence de l'alcool aqueux comme agent d'hydrogénation ayant donné au laboratoire des résultats excellents, notamment en ce qui concerne la préparation d'un grand nombre de bases ammoniacales, je me suis d'abord adressé à ce nouvel agent réducteur, parfois si puissant dans ses effets, pour hydrogéner l'œnanthol. Mais l'expérience n'a pas répondu à mon attente.

Sur de l'alcool aqueux de diverses concentrations, tenant en dissolution l'œnanthol, j'ai fait agir de l'amalgame aluminique, de diverses natures, préparé avec de la grenaille d'aluminium laissée en contact avec des solutions de chlorure de mercure, renfermant parfois fort peu, d'autres fois une quantité relativement considérable de cet élément.

Le rendement de ces diverses opérations n'a jamais dépassé environ 30 % du rendement théorique en alcool heptylique pur, après un traitement au bisulfite sodique pour le débarrasser de toute aldéhyde restante.

Après ces essais en partie infructueux, au milieu desquels j'ai perdu beaucoup de temps, je me suis adressé à la méthode de Bouveault : réduction de l'acide correspondant à l'alcool. Celle-ci s'est montrée, une fois de plus, excellente dans son résultat et sa marche.

L'œnanthol a d'abord été transformé en son acide par le mélange chromique. Cette opération est des plus simples et des plus aisées alors qu'on la réalise à froid, et le rendement en acide est intégral (*).

(*) Dans une de ces opérations, j'ai employé les quantités suivantes : A 300 grammes de bichromate potassique, on a ajouté 900 grammes d'acide sulfurique étendu de 450 grammes d'eau. Dans cette liqueur

Sa transformation en éther éthylique $C_6H_{15}-CO(OC_2H_5)$ éb. 187°-188° est une opération des plus simples.

L'hydrogénation de l'œnanthylate d'éthyle au sein de l'alcool *anhydre*, par le sodium rapidement introduit, se passe dans les conditions ordinaires. Je crois inutile de m'y arrêter.

Elle fournit l'heptanol $C_6H_{15}-CH_2(OH)$ normal et primaire, dans les conditions les plus avantageuses, puisque le rendement en produit pur, éb. 175°, atteint au moins 90 %.

Je n'ai pas non plus à revenir sur la transformation de l'heptanol en son bromure, éb. 178°, laquelle se réalise dans les meilleures conditions par l'acide HBr gazeux.

B. — Préparation et purification du méthyl-heptyl-carbinol normal



Le magnésium attaque aisément le bromure d'heptyle dès la température ordinaire. On fait arriver petit à petit le bromure sur le métal reposant dans l'éther; il se dissout rapidement.

Dans cette solution organo-magnésienne, maintenue froide et soumise à une agitation continue, on fait arri-

refroidie, placée dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant, on fait tomber par petites portions 300 grammes d'œnanthol, on agite et on a soin de maintenir la liqueur froide. L'acide heptylique formé surnage.

Sa transformation en éther éthylique — éb. 187°-188° — est aisée. On chauffe pendant quelque temps sa solution dans un excès d'alcool éthylique, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique.

ver petit à petit la solution de l'aldéhyde $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{O}$, fraîchement préparée, dans l'éther. La réaction est vive et énergique. Il se produit un nuage blanc qui ne tarde pas à disparaître.

Le liquide abandonné à lui-même pendant quelque temps, sans même qu'il soit besoin de le chauffer, a été soumis, pour en extraire l'alcool formé, au traitement habituel dans ces sortes d'opérations.

L'alcool brut ainsi formé a été agité avec une solution concentrée de sulfite monosodique pour le débarrasser d'un produit étranger de nature aldéhydique ou acétonique, paraît-il, car il forme un composé insoluble avec ce sel. Je ne suis pas suffisamment renseigné sur la composition de ce corps.

Le rendement de cette opération atteint en moyenne, en produit pur, environ 80 à 85 %.

La combustion du méthyl-heptyl-carbinol, ainsi purifié, m'a fourni à diverses reprises des chiffres concordants quant au carbone et à l'hydrogène. Il me suffira d'indiquer les plus satisfaisants :

	Trouvé.	Calculé.
C % . . .	74.49	74.99
H % . . .	13.90	13.89

C. — Propriétés et description.

Le méthyl-heptyl-carbinol $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{C}_7\text{H}_{13}$ constitue un liquide incolore, quelque peu épais, d'une odeur rappelant le ranci, d'une saveur amère, nauséabonde.

Sa densité à 20° est égale à 0.84708.

Refroidi dans un mélange réfrigérant de neige carbo-

nique et d'éther, il se congèle en une masse cristalline, fondant à -35° - -36° .

Il bout à 197° - 198° sous la pression de 747 millimètres. Sa densité de vapeur, prise dans l'appareil de Hofmann, a été trouvée 4.72, alors que la densité calculée est 4.97 (*).

(*) J'ai tenté de déterminer le poids moléculaire de cet alcool par la méthode cryoscopique dans l'acide acétique. Il ne paraît pas inutile de rapporter, avec leurs résultats, les divers essais faits dans ce but.

1^{re} SÉRIE. — 12 grammes d'acide acétique.

Substance . . .	0gr9361	1gr1350	1gr3390	1gr5264	1gr7139
P. M.	461.8	466.1	467.8	469.9	471.4

2^e SÉRIE. — 14gr5 d'acide acétique.

Substance . . .	0gr4435	1gr0530	1gr3630	1gr6630
P. M.	451	463.7	467	471

3^e SÉRIE. — 16 grammes d'acide acétique.

Substance . . .	0gr1866	0gr3596	0gr5568	0gr7270
P. M.	443.4	463.8	476.7	484

Substance . . .	0gr9076	1gr1006	1gr2966	1gr6416
P. M.	489.8	206.3	213.4	218

Le poids moléculaire de $C_9H_{20}O$ est 144.

On voit que la dissociation de la molécule complexe de ce dérivé hydroxylé $(C_9H_{19}-OH)_n$ n'est complète que là où la solution est à son maximum de dilution; elle diminue à mesure que la teneur en alcool de l'acide congelable devient successivement plus considérable; d'où un poids moléculaire global de plus en plus élevé.

Son indice de réfraction, déterminé dans l'appareil de Pulfrich, est 1.45535. On en déduit comme pouvoir réfringent moléculaire 44.60. La théorie correspond à 45.05.

D. — Oxydation.

Soumis à l'action du mélange chromique (*), à *froid*, en quantité suffisante pour transformer le composant $\text{H} - \underset{\text{I}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{OH}$ en $\underset{\text{I}}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$, le méthyl-heptyl-carbinol se transforme aisément et nettement en son acétone : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_7\text{H}_{15}$.

Le produit brut, immédiat de la réaction a été agité avec une solution concentrée de sulfite monosodique.

La plus grande partie en est transformée en un solide cristallin, d'où l'on chasse la cétone par l'acide sulfurique étendu.

Le rendement de cette oxydation est d'environ 95 %.

J'ai trouvé dans ce produit 75.56 % de carbone et 12.65 % d'hydrogène, alors que la formule $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_7\text{H}_{15}$ en demande 76.05 et 12.68.

La cétone méthyl-heptylique constitue un liquide incolore, mobile, d'une agréable odeur de fruits, d'une saveur désagréable; sa densité à 20° est 0.8281. Elle est insoluble dans l'eau qu'elle surnage.

Sous la pression de 760 millimètres, elle bout à 191°-

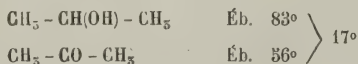
(*) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ aq dans les proportions habituelles, nécessaires pour faire $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4$ et mettre en liberté O_3 .

192° (*). Sa densité de vapeur, déterminée dans l'appareil de Hofmann, à la température d'ébullition de l'aniline, a été trouvée égale à 4.55. La densité calculée est 4.79. Son indice de réfraction, déterminé à l'aide de l'appareil de Pulfrich, est 1.42791, d'où l'on déduit comme pouvoir réfringent moléculaire 44.01. Le calcul correspond à 43.71.

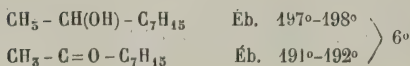
Renfermant le complexe $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}$, cette cétone se combine aisément aux sulfites acides, en formant des composés cristallins, insolubles dans l'eau. La formation de ceux-ci établit entre cette cétone et son alcool une différence radicale et en constate l'individualité chimique. Elle permet, en outre, de séparer commodément et complètement les deux composés l'un de l'autre. J'ai trouvé dans le composé sodique sec 9.88 % de sodium, alors que la formule $(\text{NaO})\text{SO}_2 - \text{C}_9\text{H}_{18}(\text{OH})$ correspond à 9.55 %.

L'oxydation de cette cétone s'opère d'une manière très nette et constitue un remarquable exemple de la règle de Popoff.

(*) On remarquera le peu de différence qui existe entre cette cétone et son alcool, quant à la volatilité. La différence entre les composés de cette sorte va en s'affaiblissant à mesure que l'on s'élève dans l'échelle de carburation :



.



Je l'ai soumise à l'action du mélange chromique, à *chaud*, dans la quantité nécessaire pour fournir les trois atomes d'oxygène destinés à transformer en ses acides le système acétonique $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 -$.

Lorsque, à la couleur de la masse liquide, j'ai jugé que l'oxydation était terminée, j'ai entraîné les produits formés par un courant de vapeur d'eau.

Une couche liquide insoluble surnage l'eau qui distille. Celle-ci est fortement acide. Saturée par du carbonate potassique, elle fournit avec la solution argentique un précipité de sel d'argent, soluble dans l'eau à chaud, où j'ai trouvé 64.49 % d'argent. L'acétate d'argent correspond à 64.67 %.

La couche insoluble surnageante a été agitée avec une solution étendue de potasse caustique.

La plus grande partie en est entrée en dissolution; le reste n'est que de l'acétone primitive échappée à l'oxydation, comme le démontre sa combinaison immédiate avec la solution du sulfite monosodique NaHSO_3 .

De la solution potassique, concentrée jusqu'à un certain point par évaporation, l'acide sulfurique étendu fait sortir l'acide carboné formé, sous forme d'une couche liquide surnageante. Cet acide n'est autre que l'acide œnanthylique ou heptylique normal : $\text{C}_6\text{H}_{13} - \text{CO}(\text{OH})$. Il bout fixe à 220° - 221° sous la pression ordinaire. Sa titration par la potasse caustique correspond au poids moléculaire 127.5, alors que selon la formule ce devrait être 150.

Je ferai remarquer en passant toute la différence qu'il y a entre l'oxydation si simple de cette cétone méthylée $\text{CH}_3 - \text{CO}$ et l'oxydation complexe dans son résultat de son isomère, la cétone éthyl-hexylique normale $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_{13}$.

Alors que la première ne fournit que deux acides, selon la règle de Popoff, la seconde en fournit quatre, à savoir : les acides acétique, propionique, caproïque (C_6) et œnanthylique (C_7) (*).

J'ai aussi préparé la cétone méthyl-heptylique $CH_3 - C = O - C_7H_{15}$ normale par voie synthétique selon la méthode si intéressante qu'a fait connaître M. Blaise (**): par la réaction de l'acétonitrile $CH_3 - CN$ sur l'heptyl-bromure de magnésium normal, en solution étherée.

C'est, comme l'indique l'auteur, un procédé peu avantageux pour les nitriles du groupe aliphatique.

La réaction se passe dans les conditions ordinaires. Le produit brut, obtenu à la suite du traitement habituel, soumis à la distillation sous la pression ordinaire, ne laisse passer qu'une faible partie de son volume avant 195° . Le reste qui est indistillable représente vraisemblablement des produits de polymérisation; à la fin, il se charbonne.

La partie qui avait passé de 190° à 195° a été soumise à l'action du sulfite monosodique en solution concentrée.

Il s'est formé une masse cristalline où j'ai trouvé, après dessiccation, 9.76 % de sodium.

Le composé acétonique devait en renfermer 9.35 %.

L'acide sulfurique étendu en a expulsé l'acétone méthyl-heptylique $CH_3 - CO - C_7H_{15}$, bouillant à 191° - 192° .

Cette opération synthétique a été répétée à diverses

(*) GEORGES WAGNER, *Journal für praktische Chemie*, t. XLIV (2), p. 267 (année 1891).

(**) *Comptes rendus*, 1901, t. CXXXIII, pp. 12, 17.

reprises, en variant quelque peu les conditions; le résultat en a toujours été, quant au rendement, des moins satisfaisants.

E. — Dérivés éthers.

J'ai préparé à l'aide de cet alcool lui-même quelques-uns de ses dérivés éthers, à savoir les éthers chlorhydrique, bromhydrique et acétique; les dérivés méthylique et éthylique, $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OCH}_3) - \text{C}_7\text{H}_{15}$ et $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) - \text{C}_7\text{H}_{15}$, ont été obtenus par la voie synthétique.

Éther chlorhydrique



Le méthyl-heptyl-carbinol a été saturé, à froid, d'acide chlorhydrique gazeux, puis chauffé en vase clos au bain d'eau.

Le produit formé surnage une légère couche d'eau.

Ce composé constitue un liquide incolore, peu odorant. Sa densité à 20° est 0.8563.

Il bout, sous la pression de 764 millimètres, à 190°. A - 75°, dans un mélange de neige carbonique et d'éther, il est encore liquide.

Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de V. Meyer, a été trouvée égale à 5.651; la densité calculée est 5.611.

Pour en déterminer le chlore, j'ai chauffé ce produit en vase clos, avec de l'alcoolate de sodium dans l'alcool.

La réaction se fait lentement et il est nécessaire

de chauffer longtemps. Après une caléfaction de deux jours au bain d'eau, j'ai constaté par titration 20.54 et 20.68 % de chlore, à l'état de chlorure de sodium. La formule correspond à 21.84 %.

ÉTHER BROMHYDRIQUE



Je l'ai obtenu comme le précédent, en chauffant en vase clos, au bain d'eau, l'alcool saturé à froid de gaz acide bromhydrique. Selon l'ordinaire, l'éthérification marche plus rapidement qu'avec l'acide chlorhydrique.

Cet éther est extérieurement analogue au précédent. Sa densité à 20° est 1.081.

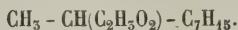
Il bout à 140° sous une pression de 100 millimètres.

Distillé sous la pression ordinaire, il subit une légère décomposition avec dégagement de fumées acides. Sous la pression de 767 millimètres, il m'a paru bouillir à 208°-209°.

Son indice de réfraction, pris dans l'appareil de Pulfrich, est 1.45357, d'où l'on déduit comme pouvoir réfringent moléculaire 51.77; la formule correspond à 51.40.

J'y ai trouvé, par le procédé indiqué plus haut, 59.88 et 59.59 % de brome. La formule correspond à 58.65 %.

ÉTHER ACÉTIQUE



Cet éther a été obtenu par la réaction de l'éther bromhydrique que je viens de décrire sur l'acétate d'argent, en présence de l'éther ordinaire. C'est un liquide incolore, d'une légère odeur de fruit.

Il est comme les précédents insoluble dans l'eau. A 20°, sa densité est 0.8804.

Il bout, sous la pression de 752 millimètres, à 214°-215°.

Son indice de réfraction est 1.42251, d'où l'on déduit pour son pouvoir réfringent moléculaire 55.68, alors que la théorie correspond à 55.441.

On a titré l'acide acétique dans la solution de cet éther dans l'alcool, après avoir chauffé pendant longtemps en tubescellé, au bain d'air, à une température d'environ 150°. Cette opération a conduit à un poids moléculaire pour cet éther égal à 185.2 et 185.5, alors que la formule correspond à 186.

ÉTHERS SIMPLES.

a) *Méthyl-nonylique normal* α



Comme je l'indiquerai plus loin, la réaction de l'éther bromhydrique sur le méthylate sodique fournit surtout un hydrocarbure non saturé. Cela étant, je me suis adressé à la synthèse pour obtenir ce dérivé intéressant.

Il résulte, suivant la méthode imaginée par M. Paul Henry, de la réaction de l'oxyde de méthyl-éthyle-monochloré aldéhydique (*) $\text{CH}_3 - \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ sur la combinaison magnésienne du bromure d'heptyle normal $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Mg.Br}$ dans l'éther.

(*) On obtient aisément ce composé en saturant d'acide chlorhydrique gazeux à froid un mélange d'alcool méthylique et d'aldéhyde acétique, le premier en excès. Le produit vient surnager. Il bout à 73°-74°, sous la pression de 760 millimètres. Ce corps est fort altérable par l'humidité et doit s'employer immédiatement après sa formation.

La réaction s'établit vivement. L'opération est aisée et son rendement presque intégral.



Après dessiccation, on distille le produit sur du sodium.

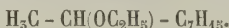
L'oxyde de méthyl-nonyle secondaire constitue un beau liquide, mobile, à odeur agréable amère.

Il est insoluble dans l'eau qu'il surnage. Sa densité à 20° est égale à 0.8228.

Il bout fixe à 188°-189° sous la pression de 760 millimètres.

J'ai trouvé dans ce produit 75.54 % de carbone et 14.39 % d'hydrogène, alors que la formule en demande respectivement, pour ces éléments, 75.98 et 13.92 %.

b) *Éthyl-nonylique normal*



Ce corps s'obtient, comme le précédent, par la réaction de l'éther monochloré aldéhydique $\text{CH}_3 - \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ sur l'heptyl-bromure de magnésium $\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$. Il est extérieurement semblable en tous points au dérivé méthyl-lique.

Il bout vers 200° sous une pression de 757 millimètres. Sa densité à 20° est 0.8195 et son indice de réfraction 1.425; de là on déduit, pour son pouvoir réfringent moléculaire, 54.20, alors que la théorie indique 54.41.

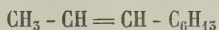
Sa combustion a fourni les chiffres suivants :

	Trouvé.		Calculé.
	I	II	
C % . . .	76.38	76.61	76.76
H % . . .	14.69	14.40	13.95

Monylène normal

La réaction du bromure de nonyle secondaire α — $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{C}_7\text{H}_{15}$ — normal sur les alcools sodés, méthylique et éthylique, fournit, comme je l'ai déjà indiqué plus haut, surtout un hydrocarbure, par suite de l'élimination de HBr , et non les éthers simples correspondants. Cette transformation s'effectue dans de meilleures conditions et plus simplement par la distillation de cet éther bromhydrique, $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{C}_7\text{H}_{15}$, sur de la potasse caustique en poudre. Cet éther bromhydrique ne bouillant que vers 210° , la température peut être portée à un degré élevé, circonstance qui favorise l'élimination de la molécule de HBr (*).

L'analogie autorise à admettre que cette élimination de HBr se fait, sinon exclusivement, du moins pour la plus grande part, dans le système bicarboné, $\text{CHBr} - \text{CH}_2$, et non dans le système terminal, $\text{CH}_3 - \text{CHBr}$; j'admets donc que le nonylène normal ainsi obtenu répond à la formule



et est le méthyl-hexyl-éthylène symétrique.

J'y ai trouvé, par combustion, 85.55 % de carbone et 14.98 % d'hydrogène, alors que la formule correspond respectivement à 85.74 et 14.29 %.

(*) Le rendement de l'opération est d'environ 80 % du rendement théorique. Le produit desséché est aisé à purifier : il suffit de le distiller sur le sodium.

Ce nonylène constitue un liquide incolore, très mobile, d'une odeur pénétrante, *sui generis*.

Sa densité à 20° est 0.8571. Il bout à 153°-154° sous la pression de 768 millimètres.

Son indice de réfraction étant 1.42031, on a trouvé pour son pouvoir réfringent moléculaire 58.08. Le calcul correspond à 59.83.

Ce corps se combine vivement au brome, en se transformant en un bibromure liquide que je n'ai pu examiner ultérieurement.

C'est à l'invitation de M. le professeur Louis Henry que j'ai entrepris ces recherches, et c'est sous sa direction et celle de M. le professeur Paul Henry qu'elles ont été exécutées dans le laboratoire de l'Université de Louvain. J'aime à exprimer à ces savants maîtres tous mes remerciements pour la bienveillance qu'ils m'ont témoignée au cours de ces études expérimentales.

COMITÉ SECRET.

La Classe arrête la liste des présentations aux places vacantes faites par les sections dans la séance du 13 octobre dernier.



OUVRAGES PRÉSENTES.

De Bruyne(C.). Le sac embryonnaire de *Phaseolus vulgaris*. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (24 p.).

— Contribution à l'étude phytogéographique de la zone maritime belge. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (50 p.).

Meunier (Fernand). Les *Dolichopodidae* de l'ambre de la Baltique. Paris, 1906; extr. in-4° (2 p.).

Wattier (E.). La science et l'histoire de la lutte soutenue en son nom depuis trente-trois ans contre les erreurs enseignées. Bruxelles, 1906; pet. in-8° (159 p.).

Stefanowska (Micheline). Deuxième Congrès belge de neurologie et psychiâtrie. Neurologie : La théorie du neurone dans la dernière période décennale (1896-1906). Rapport. Bruxelles, 1906; in-8° (99 p.).

Gauthier (Armand) et *Moureu* (Ch.). Analyse de l'eau artésienne d'Ostende. Ostende, 1906; in-8° (24 p.).

Godeaux (L.). Sur la géométrographie des courbes planes. Genève, 1906; extr. in-8° (4 p.).

Stuyvaert (Maurice). Les nombres positifs. Exposé des théories modernes de l'arithmétique élémentaire. Gand, 1906; in-8° (xii-134 p.).

— Un théorème sur la collinéation et la réciprocité. Paris, 1906; extr. in-8° (8 p.).

Félix (Jules). Les eaux artésiennes et médicinales de la source du parc et la création de la station hydro-minérale d'Ostende. Ostende, 1906; in-8° (23 p.).

— La science expérimentale et l'avenir de l'humanité. Discours. Gand, 1906; in-8° (18 p.).

— Contribution à la thérapie des eaux minérales naturelles, 2^e éd. Gand, 1906; in-8° (62 p.).

UCCLE. *Observatoire royal de Belgique*. Annales. Nouvelle série : Annales météorologiques, tomes V-XVI, 1901-1905 ; 12 vol. in-4°.

— Observations météorologiques faites pendant les années 1900-1902, 1904-1906 ; 3 vol. in-4°.

Ministère de l'Industrie et du Travail. Monographies industrielles, XIV : Industries du papier. 1906.

— Enquête sur les eaux alimentaires. Rapport de M. J.-B. André, 2^e partie. 1906 ; in-8°.

État Indépendant du Congo. Annales du Musée. Zoologie. Études sur la faune mammalogique du Congo, par Paul Matschie, tome I, fascicule 1 : Le sanglier noir de l'Ituri. 1906 ; in-4°.

Lenard (P.). Ueber Kathodenstrahlen. Nobel-Vorlesung gehalten in öffentlicher Sitzung der Königl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm, aus 28. Mai 1906. Mit 11 Textfiguren und einem angehängten Literaturverzeichnis. Leipzig, 1906 ; in-8° (44 p.).

Laker (Karl). Ueber das Wesen und die Heilbarkeit des Krebses. Leipzig-Vienne, 1906, in-8° (73 p.).

Hutyra (F.). Untersuchungen über die Pathogenese der Rotzkrankheit. Iéna, 1977 ; in-8° (62 p. et 1 pl.).

GRATZ. *Naturwissenschaftlicher Verein*. Mitteilungen, 1905

Booraem (John V.). Internal energy. A method proposed for the calculation of energy stored within matter. New York, 1906 ; in-8° (144 p.).

FRANCE.

Lebon (Ernest). Traité de géométrie descriptive pour l'enseignement secondaire classique. Supplément au premier volume, à l'usage des candidats à l'École spéciale militaire de Saint-Cyr. Paris, 1881-1882; 3 volumes in-8°. — Second volume, à l'usage des classes de mathématiques spéciales. Texte et atlas.

— Traité de géométrie descriptive et géométrie cotée. Premier volume, à l'usage de la classe de mathématiques élémentaires, 3^e éd. Paris, 1901; in-8° (vi-280 p., figures).

— Sur un manuscrit d'un cours de J.-N. Delisle au Collège royal. Paris, 1902; in-8° (7 p.).

— Extrait du plan d'une bibliographie analytique des écrits contemporains sur l'histoire de l'astronomie. Rome, 1904; extr. in-8° (20 p.).

— Pour l'histoire des hypothèses sur la nature des taches du soleil. Genève, 1905; extr. in-8° (21 p.).

— Sur la construction d'une table de caractéristiques relatives à la base 30 030 des facteurs premiers d'un nombre inférieur à 901 800 900. Paris, 1906; extr. in-8° (8 p.).

— Table des caractéristiques relatives à la base 2 310 des facteurs premiers d'un nombre inférieur à 30 030. Paris, in-8° (32 p.).

— Sobre el número de números primos dede 1 hasta N. Madrid, 1906; in-8° (7 p.).

— Sur le calcul de quelques intégrales. Paris, 1888; extr. in-8° (8 p.).

— Sur les surfaces admettant les plans de symétrie du tétraèdre régulier et du cube. Paris, 1889; extr. in-8° (33 p.).

— Sulla determinazione degli ombelichi delle superficie tetraedriche. Palermo, 1890; extr. in-8° (3 p.).

Lebon (Ernest). Sur une propriété de la strophoïde oblique. Paris, 1895; extr. in-8° (8 p.).

— Sur des systèmes de nombres permettant de trouver rapidement les facteurs premiers d'un nombre. Lisbonne, 1906; extr. in-8° (12 p.).

— Sur le nombre des nombres premiers de 1 à N. — Sur la somme des nombres premiers de 1 à N. Palerme, 1904; 4 extr. in-8°.

— Sur l'arête de rebroussement d'une développable. Paris, 1880; extr. in-8° (4 p.).

— Mémoire sur l'épaisseur des berceaux horizontaux. Paris, 1882; extr. in-8° (16 p.).

— Solution du problème de Malfatti. Palerme, 1889; extr. in-8° (11 p., 1 pl.).

— Sur les démonstrations de quelques propriétés métriques du triangle. Liège, 1889; extr. in-8° (4 p.).

— Sur les caractères de divisibilité. Genève, 1906; extr. in-8° (4 p.).

— Théorie et applications des sections homothétiques de deux quadriques. Paris, 1884; in-8° (43 p., fig.).

Histoire abrégée de l'astronomie. Paris, 1899; in-8° (288 p.).

— Théorie et construction de tables permettant de trouver rapidement les facteurs premiers d'un nombre. Rome, 1906; extr. in-8° (4 p.).

— Sur des systèmes de nombres permettant de trouver rapidement les facteurs premiers d'un nombre. Lisbonne, 1906; extr. in-8° (10 p.).

Notice sur les travaux mathématiques de M. Ernest Lebon. Paris, 1904; in-8° (50 p.).



BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1906. — N° 12

CLASSE DES SCIENCES

Séance du 1^{er} décembre 1906.

M. J.-B.-V. MASIVUS, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier EDM. MARCHAL, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. C. Le Paige, *vice-directeur* ; Éd. Dupont, C. Malaise, F. Plateau, Ch. Van Bambeke, Alfred Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, J. Fraipont, A. Jorissen, Ch. Francotte, Paul Pelse-neer, A. Gravis, Aug. Lameere, *membres* ; Th. Durand, Max Lohest, A. Demoulin et A. Rutot, *correspondants*.

CORRESPONDANCE.

M. L. Godeaux, étudiant à l'École des mines de Mons, demande le dépôt d'un pli cacheté portant la date du 12 novembre 1906. — Accepté.

— Hommages d'ouvrages :

1° *Archives internationales de physiologie*, volume I, fascicules, 2-3 et 4; par Léon Fredericq et Paul Heger;

2° *Les tests mentaux chez l'enfant*; par O. Decroly et M. Boulenger;

3° *Description de l'équatorial de 0^m58 de T. Cooke and sons*; par E. Merlin.

— Remerciements.

— Travaux manuscrits à l'examen :

1° *Sur l'invariantologie de la cubique gauche*; par Maurice Stuyvaert. — Commissaires : MM. Demoulin et Neuberg;

2° *Recherches sur la substitution métallique* (4^e communication); par le Dr A.-J.-J. Vandeveld. — Commissaires : MM. Spring et Henry;

3° *Sur une transformation des droites de l'espace en surfaces du quatrième ordre*; par Lucien Godeaux. — Commissaire : M. Neuberg.

ASSOCIATION INTERNATIONALE DES ACADÉMIES.

L'Académie impériale des sciences de Vienne, directrice de l'Association, fait savoir que l'Assemblée générale de 1907 aura lieu les 29-31 mai. Elle demande que les questions destinées à l'ordre du jour soient envoyées avant le 1^{er} mars.

RAPPORTS.

Note sur les connexes; par Lucien Godeaux.

Rapport de M. Neuberg.

« M. Godeaux a présenté à l'Académie successivement deux notes sur les connexes, dont la seconde, plus complète, devait remplacer la première. Ce travail lui a été inspiré, dit-il, par un mémoire de M. Stuyvaert qui a paru dans les publications de l'Académie sous le titre : *Recherches relatives aux connexes de l'espace*.

L'auteur étend à l'espace à $p-1$ dimensions certains résultats obtenus par M. Stuyvaert. Cette généralisation suit pour ainsi dire pas à pas les premiers développements donnés par ce géomètre. Ce travail a quelque mérite; cependant il ne nous paraît pas assez important pour être publié par l'Académie. Sa place est plutôt dans un journal de mathématiques, ou bien l'auteur doit attendre qu'il soit en possession de résultats que l'on puisse considérer comme réellement nouveaux. » — Adopté.

1° *Sur un complexe du quatrième ordre*; 2° *Sur un complexe de Grassmann du sixième ordre et de la sixième classe*; 3° *Construction d'un complexe formé par les pluri-sécantes d'un système de courbes planes*; par Lucien Godeaux.

Rapport de M. Neuberg.

« Je réunis dans un même rapport l'examen de ces trois petits mémoires de géométrie réglée. Ils présentent un certain intérêt, parce qu'ils se rapportent à une branche

des mathématiques relativement récente et emploient les notations symboliques d'Aronhold et Clebsch.

Le premier travail traite par deux méthodes le complexe des droites passant par un point variable d'un plan α et un point d'une conique d'un autre plan β , la conique étant liée au premier point par une forme biquadratique. Une seule des deux méthodes peut suffire. Fr. Deruyts avait déjà étudié dans les *Bulletins* de notre Académie (1892, p. 571) le complexe des droites joignant un point quelconque d'un système plan α à un point quelconque de la droite correspondante d'un second système plan β réciproque avec le premier. M. Godeaux s'est inspiré de ce travail ; on peut regretter que son étude ne soit pas plus approfondie.

Dans le deuxième travail, l'auteur étudie une généralisation du complexe du troisième ordre que j'ai étudié, sous le nom de *complexe de Grassmann*, dans *Mathesis*, 1902, page 221. Il s'occupe du complexe des droites qui rencontrent quatre groupes de trois plans donnés en des groupes de trois points d'une $\mathbb{E}$. Les éléments remarquables de ce complexe auraient mérité un examen plus développé.

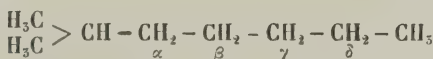
Enfin, le troisième mémoire s'occupe du complexe des droites qui s'appuient sur m courbes planes appartenant chacune à un faisceau. L'auteur trouve l'équation du complexe, mais sans pousser ses recherches plus loin.

Quoi qu'il en soit, ces trois notes pourraient figurer dans les *Bulletins* sous le titre commun : *Sur quelques complexes particuliers*, après que l'auteur en aurait amélioré et simplifié la rédaction. » — Adopté.

Sur divers alcools secondaires et tertiaires en C₇ et en C₈;
par Joseph Muset, docteur en sciences.

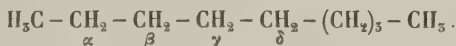
Rapport de M. Louis Henry.

« A l'octane dichotomique



se rattachent *quatre* alcools secondaires > CH(OH) isomères, α , β , γ et δ .

Leur étude vient naturellement à la suite de celle qui a été faite précédemment par quelques-uns de mes élèves, des quatre alcools *secondaires* isomères correspondant au *nonane normal*



M. J. Muset s'est chargé de préparer et d'étudier, dans une certaine mesure, les dérivés alcooliques α et β de l'octane dichotomique. J'ajoute qu'un autre de mes élèves, M. Buelens, a préparé et examiné les dérivés γ et δ qui terminent cette série. Son mémoire sera présenté prochainement à l'Académie.

Le dérivé α de M. Muset, ou l'*isopropyl-butyl-carbinol* $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) - \text{C}_4\text{H}_9$, résulte de la réaction du *butyl-normal-bromure* de magnésium $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$ sur l'*aldéhyde isobutyrique* $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} - \text{CH} = \text{O}$, et le dérivé β de la réaction de l'*aldéhyde isovalérique* sur le *propyl-bromure* de magnésium $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br}$.

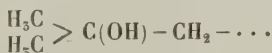
M. Muset a constaté aussi que, dans ces réactions, une partie de l'*aldéhyde employée*, partie qui n'est pas négligeable, se transforme en son alcool. Il n'y a, semble-t-il, que les dérivés magnésiens *méthyliques* $\text{CH}_3 \cdot \text{Mg} \cdot \text{X}$ qui ne sont pas capables de jouer dans ces circonstances le rôle d'agents de réduction en fournissant de l'hydrogène, le radical hydrocarboné se transformant en hydrocarbure éthylénique.

Le dérivé β de M. Muset bout à $160^\circ\text{--}161^\circ$ et le dérivé α à $153^\circ\text{--}154^\circ$. Si j'ajoute dès maintenant que les dérivés isomères γ et δ , préparés par M. Buelens, ont des points d'ébullition situés respectivement à $165^\circ\text{--}166^\circ$ et $171^\circ\text{--}172^\circ$, j'aurai fait voir que les alcools secondaires *dichotomiques* en C_8 sont entre eux, quant à la volatilité, dans des rapports tout autres que les alcools secondaires *normaux* en C_9 . L'existence de la ramure $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{smallmatrix} > \text{CH} -$, dans la molécule des alcools en C_8 , influe par conséquent d'une manière notable, par son rapprochement ou son éloignement du chaînon fonctionnel $> \text{CH}(\text{OH})$, sur la volatilité de la molécule totale.

Mais le travail de M. Muset présente de l'intérêt à un autre point de vue encore.

L'alcool *secondaire* α ou l'*isopropyl-butyl-carbinol* $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{CH} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{C}_4\text{H}_9$ s'isomérisé, par la caléfaction de son éther iodhydrique, $-\text{CHI}-$, et se transforme ainsi finalement en son isomère *tertiaire* $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{OH}) - \text{C}_5\text{H}_{11}$, le *diméthyl-amyl-carbinol*, alcool que M. Masson a fait connaître il y a quelques années et qui résulte de la réaction du *caproate normal* d'éthyle $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ sur le composé halo-méthyl-

magnésien $X - Mg - CH_3$. Or cet alcool *tertiaire* bout à 162° , comme M. Muset l'a constaté à nouveau, donc 8° à 9° au delà du point d'ébullition de l'alcool *secondaire* α voisin, l'*isopropyl-butyl-carbinol* $\begin{smallmatrix} H_3C \\ | \\ H_5C \end{smallmatrix} > CH - CH(OH) - C_4H_9n$. C'est là, on en conviendra, un fait extraordinaire, et, pour mon compte, j'ai eu de la peine, à l'origine, à l'accepter comme vrai. M. Muset nous fait voir à cette occasion que les relations de volatilité entre les alcools isomères, *secondaires et tertiaires, dichotomiques*, renfermant respectivement les complexes



se modifient, à partir de C_5 , à mesure que l'on s'élève dans l'échelle de carburation. Ces différences sont, pour les composés en C_5 et en C_6 , 10° et 4° , en faveur de l'alcool *tertiaire*, qui est le plus volatil; en C_7 , dont les deux termes ont dû être préparés, car ils étaient encore inconnus, la différence est sensiblement nulle, mais en C_8 , elle devient 8° environ, en changeant de signe, l'alcool *tertiaire* étant désormais le moins volatil.

Certes, il y a là un fait d'un piquant intérêt au point de vue de la volatilité relative des alcools isomères, de genre différent, aux divers étages de la série de carburation.

Les alcools *heptacarbonés*, secondaire et tertiaire, dont il est ici question, quoique d'une volatilité à peu près égale, puisqu'ils entrent l'un et l'autre en ébullition sous la pression ordinaire à 141° - 142° , se comportent

fort différemment sous l'action des réactifs tels que l'acide chlorhydrique, le chlorure d'acétyle et le brome, dont je me suis efforcé, dans ces derniers temps, de faire ressortir l'importance pratique comme *réactifs différentiels*.

Ayant eu à sa disposition une certaine quantité de *diméthyl-amyl-carbinol* $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{n}$, M. Muset en a profité pour préparer certains dérivés encore non existants de cet alcool, et notamment, par la distillation de son éther chlorhydrique avec la potasse caustique pulvérulente, un nouvel hydrocarbure éthylénique, l'*octylène* C_8H_{16} , bouillant à $123^\circ\text{--}125^\circ$, qui est, selon toute vraisemblance, le *diméthyl-butyl-éthylène* $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} = \text{CH} - \text{C}_4\text{H}_9\text{n}$.

Il ressort suffisamment, ce me semble, des faits que je viens d'exposer que le mémoire de M. Muset offre un vif intérêt à divers points de vue. Aussi j'en propose volontiers à la Classe l'insertion dans son *Bulletin*. »

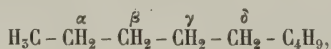
M. Spring, second commissaire, déclare se rallier bien volontiers à la proposition formulée par son éminent confrère M. L. Henry.

Ces conclusions sont adoptées par la Classe.

Notes présentées par MM. Gérard, Pexsters et Malengreau.

Rapport de M. Louis Henry, premier commissaire.

« Les notes présentées par MM. Gérard, Pexsters et Malengreau sont consacrées à faire connaître, surtout, les alcools secondaires β , γ et δ correspondant au *nonane* normal



c'est-à-dire respectivement

<i>l'éthyl-hexyl-carbinol</i>	$C_2H_5 - CH(OH) - C_6H_{13}$;
<i>le propyl-amyl-carbinol</i>	$C_3H_7 - CH(OH) - C_5H_{11}$;
<i>et le di-butyl carbinol</i>	$C_4H_9 - CH(OH) - C_4H_9$.

De ces trois composés, le premier existait déjà ; un chimiste russe, de l'École de Bütlerow, Georges Wagner, l'avait obtenu, en 1884, par la réaction du zinc-éthyle sur l'œnanthol, à froid, après un contact de deux mois. Une semblable méthode en fait évidemment désirer une plus expéditive.

L'emploi des composés magnésiens, à la suite des beaux travaux de M. Grignard, permet d'obtenir aujourd'hui, aisément et dans des conditions parfois avantageuses quant au rendement, des alcools secondaires d'une structure bien déterminée.

C'est ce que l'on a fait dans le cas présent.

Ayant constaté que la réaction de l'œnanthol sur l'éthyl-bromure de magnésium fournit un mélange de l'alcool secondaire en C_9 et de l'alcool primaire en C_7 , M. Gérard a eu recours pour obtenir l'*éthyl-hexyl-carbinol* à la réaction de l'*aldéhyde propionique* sur l'*hexyl-bromure* de magnésium.

Celle de l'*aldéhyde butyrique* normale sur l'*amyl-bromure* de magnésium normal a fourni à M. Pexsters le *propyl-amyl-carbinol*. J'ajouterai que M. Pexsters a utilisé une partie de l'alcool amylique normal et primaire, qu'il a eu à sa disposition, pour préparer deux éthers intéressants, encore inconnus, de ce composé, à savoir son éther nitreux et son mercaptan.

M. Malengreau a constaté d'abord que la réaction du *formiate d'éthyle* sur le *butyl-bromure* de magnésium nor-

mal fournit, non l'alcool secondaire symétrique en C_9 , mais son *formiate* $(C_4H_9)_2-CH-O(CHO)$. Cela étant, pour arriver sûrement au *dibutyl-carbinol normal*, il s'est adressé, et avec un plein succès, à la réaction de l'*aldéhyde valérique normale* sur le même *butyl-bromure* de magnésium.

En remplaçant, dans cette opération, l'aldéhyde en C_5 , *normale*, par l'aldéhyde valérique ordinaire, *iso*, il a obtenu le *butyl-isobutyl-carbinol* $(CH_3)_2-CH-CH_2-CH(OH)-C_4H_9$. Par là se trouve complétée la série des dérivés butyliques et isobutyliques, secondaires, simples et mixtes, du *carbinol* H_3C-OH .

Le dérivé α , le premier terme de la série des alcools secondaires dérivés du nonane normal, qu'a fait connaître récemment M. Van Gysegem, bout à 197° - 198° . Les trois termes suivants de cette série β , γ et δ , obtenus par MM. Gérard, Pexsters et Malengreau, ont des points d'ébullition un peu moins élevés, 193° - 194° ou 192° - 193° pour le dernier.

On voit par là que le déplacement de l'hydroxyle, $-OH$, substitué à H dans un chaînon $>CH_2$, influe *peu* sur la volatilité de l'alcool secondaire qui en résulte, alors qu'il s'agit d'une chaîne carbonée normale comme celle du *nonane* normal, $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C_4H_9$. On constate toutefois que le plus volatil d'entre ces composés isomères est celui qui est symétrique dans sa molécule et le moins volatil, celui qui s'en éloigne le plus, c'est-à-dire le composé qui renferme le complexe $H_3C-CH(OH)-$.

Je me propose de revenir plus tard, à loisir, sur cette question générale — dont je n'ai pas besoin de faire ressortir l'intérêt — du déplacement des radicaux substi-

tuants ou fonctionnels, dans les chaînes carbonées, dans ses rapports avec les propriétés des corps isomères qui en résultent, et notamment la *volatilité* de ceux-ci. Dès à présent, je puis dire que ce déplacement exerce une influence notable, alors que les groupements carbonés qui terminent de part et d'autre la chaîne $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-etc.}$, ne sont pas identiques, comme ils le sont dans le *nonane normal* $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$.

J'avais espéré que MM. Gérard, Pexsters et Malengreau auraient préparé, outre l'éther acétique, quelques autres dérivés de leurs alcools, tels que les éthers haloïdes, et notamment les acétones; mais pour pousser plus avant l'étude de composés dont la préparation est rendue, sinon difficile, tout au moins longue et laborieuse par la nécessité où l'on est de faire soi-même les composés antérieurs qu'il y a à mettre en œuvre, il faut du temps, beaucoup de temps, plus que celui dont disposent habituellement les jeunes gens pendant leurs études universitaires.

Quoi qu'il en soit, comme je l'ai déjà dit à l'occasion du mémoire de M. Van Gysegem, les recherches de MM. Gérard, Pexsters et Malengreau constituent une contribution d'une réelle importance à la résolution d'un problème intéressant de chimie générale.

J'en propose volontiers l'insertion dans le *Bulletin*. »

« Je me rallie bien volontiers », dit M. Spring, second commissaire, « à la proposition formulée par mon éminent confrère, M. L. Henry. » — Adopté.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Sur l'identité des quatre unités d'action chimique de l'atome du carbone; par Louis Henry, membre de l'Académie.

Dans la séance de notre Classe du 4 décembre 1886 (*), j'ai exposé le programme d'une série de recherches ayant pour but de démontrer expérimentalement l'un des principes fondamentaux de la chimie organique, l'identité de valeur de quatre unités d'action chimique de l'atome du carbone.

Il s'agissait de constater, par un système de réactions méthodiquement instituées, que l'ordre d'introduction d'un radical X à la place de H dans la molécule du méthane n'exerce aucune influence sur l'individualité du composé H_3CX monosubstitué qui en résulte, c'est-à-dire, pour être plus précis encore, que ce composé est toujours identique à lui-même, quel que soit l'atome de H du méthane qui a été l'objet de cette substitution, et que, par conséquent, les quatre atomes d'hydrogène du méthane CH_4 , composé initial et fondamental de la chimie du carbone, sont fonctionnellement équivalents, et par conséquent enfin, que les quatre unités d'action chimique qu'ils représentent et auxquelles ils satisfont, sont elles-mêmes équivalentes et identiques.

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XII (3^e série), p. 544, année 1886.

A cause de leurs caractères bien définis, de la facilité de leur maniement et aussi de leur stabilité, j'avais choisi le *nitro-méthane* $\text{H}_3\text{C} - \text{NO}_2$, éb. $101^\circ - 102^\circ$, et le *cyano-méthane* $\text{H}_3\text{C} - \text{CN}$ ou l'*acétonitrile* pour être l'objet de cet examen comparatif et constituer la base objective de cette démonstration.

Dans le domaine de la science, comme dans tous les autres, dans le domaine de la chimie surtout, les programmes n'acquièrent, aux yeux des hommes sensés, une véritable valeur que par leur réalisation, alors qu'ils sont devenus des actes et des faits.

Ces recherches, dont il serait superflu de faire ressortir l'intérêt par l'importance de leur but doctrinal, commencées en 1886, m'ont occupé pendant toute l'année 1887; je les ai poursuivies avec une patience vail-lante dont je m'étonne aujourd'hui.

Dans la séance du 4 février 1888 (*), j'avais la satisfaction d'annoncer à notre Classe que mon programme de 1886 était devenu une réalité.

« Depuis quelque temps, disais-je, je suis en pos-sion de la série complète des dérivés monosubstitués » que je me proposais de préparer et d'examiner.

» J'ai obtenu par les procédés et dans les conditions » que j'ai indiqués, les quatre *nitro-méthanes* $\text{H}_3\text{C} - \text{NO}_2$ » α , β , γ et δ , et les quatre *acétonitriles* $\text{H}_3\text{C} - \text{CN}$ α , β , γ » et δ . Je suis occupé en ce moment à l'examen minu-tieux de ces composés. Jusqu'ici, je n'ai trouvé entre » chacun d'entre eux aucune différence, et tout m'autorise » à croire et à admettre qu'il n'y en a pas à constater.

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. XV, p. 333, année 1888.

» De l'identité de ces composés, que je suis autorisé à
 » regarder comme étant d'ordre substitutif divers, je suis
 » en droit de conclure à l'identité de valeur des quatre
 » unités d'action chimique du carbone. »

J'ajoutais : « Dans une prochaine séance, j'aurai
 » l'honneur de présenter à l'Académie le mémoire où
 » seront relatées avec tous les détails et les développe-
 » ments qu'elles comportent, ces recherches qui m'ont
 » coûté beaucoup de temps, beaucoup de travail et,
 » aussi, beaucoup de matière. »

Dans ma pensée, ce mémoire devait se composer de deux parties distinctes : dans la première, j'aurais rassemblé toutes les indications numériques destinées à constater en fait l'identité des divers *nitro-méthanes* et des diverses *acéto-nitriles* obtenus ; la seconde, beaucoup plus étendue, évidemment, devait être consacrée à l'exposé des opérations à la suite desquelles j'étais parvenu à ces variétés de ces deux composés, variétés diverses, non dans leurs propriétés objectives, mais dans leur origine.

Ce fut là la raison pour laquelle ce mémoire ne fut pas présenté à l'Académie à l'époque où il aurait pu l'être et publié ainsi depuis longtemps. J'aurais dû consacrer à la rédaction de cette seconde partie, complètement indispensable à la première dans ma pensée d'alors, un temps que j'aurais enlevé à mon travail du laboratoire : c'est ce à quoi j'ai toujours eu de la peine à me résoudre. Tous ceux qui se sont livrés à des recherches expérimentales, couronnées de quelque succès, savent que ce genre de travail offre des attraits que l'on ne trouve pas dans le travail de bureau, consacré à la rédaction. Et cependant ce travail de mise en œuvre est nécessaire, car ce qui est fini doit être porté à la connaissance du public que son objet concerne.

J'ai vérifié alors une fois encore combien un ajournement compromet la réalisation d'une œuvre quelle qu'elle soit et la vérité de cette proposition, que ce qui est différé risque de ne pas se faire.

En fait, ce mémoire, dans ses deux parties, est encore à paraître aujourd'hui, et ce n'est pas sans un véritable embarras que je le constate, car on avait le droit de me demander, et j'avais le devoir de faire connaître, sur quelles bases expérimentales j'établissais la vérité de ce principe général, universellement admis, mais selon moi non démontré, autant et aussi rigoureusement qu'il devrait l'être.

Quoi qu'il en soit, si cette abstention n'est pas sans explication, elle n'est pas non plus sans excuse. Certaines déterminations expérimentales avaient été faites par mon fils dans le laboratoire de chimie physique de Leipzig. Son directeur, M. Ostwald, en avait eu connaissance, et la conclusion finale de mes recherches, c'est-à-dire l'identité des quatre variétés du nitrométhane et de l'acétonitrile, suivie de la conséquence immédiate qui en découle quant à la valeur relative des quatre unités d'action du carbone, avait été signalée dans son Recueil (*); c'est de là que cette démonstration a passé dans d'autres grands traités de chimie théorique, et notamment dans les *Leçons de chimie théorique et physique* de Van t' Hoff, 2^e partie, *Statique chimique* (**).

J'ajouterai que mon programme de 1886, avec l'annonce

(*) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. II, p. 553, année 1888.

(**) J.-H. VAN T' HOFF, *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie*. Zweiter Heft : *Die chemische Statik*, p. 95.

de sa réalisation dans ma note de février 1888, sont cités dans le traité de *Chimie théorique de Nernst* (*).

M. Nernst m'avait fait ainsi l'honneur de me croire sur parole, ce dont je suis fort touché.

Le moment est venu de combler cette lacune; il y a quelques jours, un professeur de chimie de Berlin m'a demandé où avait été publié le mémoire dont il est question dans ma note du 4 février 1888 (**).

J'en publie donc aujourd'hui la première partie, au fond la plus importante, puisqu'elle sert à étayer la conclusion générale de cet ensemble de recherches.

A. *Volatilité*. — Les quatre variétés, diverses dans leur origine, de *nitro-méthane* et d'*acétonitrile* ont été préparées par moi-même. C'est moi-même qui ai rectifié ces divers produits et en ai déterminé le point d'ébullition (***).

Nitro-méthane $\text{H}_3\text{C} - \text{NO}_2$...

Ébullition pour chacun des quatre échantillons α , β , γ et δ à 101° - 102° , sous une pression de 750 à 760 millimètres.

Acétonitrile $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}$.

Ébullition de 82° à 85° ($82^\circ 2$, $82^\circ 4$, $82^\circ 5$) pour chacun des quatre échantillons α , β , γ et δ , sous une pression variant de 747 à 764 millimètres.

La *densité* à l'état liquide de ces produits et leur *indice*

(*) *Theoretische Chemie*. Zweite Auflage, 1898, p. 284.

(**) M. Willy Marckwald.

(***) A l'aide d'un thermomètre de précision, de la maison Geissler, de Bonn, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

de réfraction ont été déterminés, dans le cours de l'année académique 1888-1889, par mon fils, M. Paul Henry, alors élève dans le laboratoire de chimie physique d'Ostwald, à Leipzig.

B. *Densité.* — A 20° par rapport à l'eau à la température de 4°.

Nitro-méthane $\text{H}_3\text{C} - \text{NO}_2$.

Variété α .	1,43745
— β .	1,43782
— γ .	1,43723
— δ .	1,43748

Acétonitrile $\text{H}_3\text{C} - \text{CN}$.

Variété α .	0,78614
— β .	0,78620
— γ .	0,78670
— δ .	0,78638

C. *Indice de réfraction.* — Déterminé, pour la température de 20°, dans l'appareil de Pülfich, pour la raie D du sodium.

Acétonitrile $\text{H}_3\text{C} - \text{CN}$.

		Moyenne
Variété α .	$\left\{ \begin{array}{l} 1,34423 \\ 1,34423 \\ 1,34419 \end{array} \right\}$	1,34422
Variété β .	$\left\{ \begin{array}{l} 1,34423 \\ 1,34423 \\ 1,34432 \end{array} \right\}$	1,34426

	Moyenne
Variété γ . . .	$\left. \begin{array}{l} 1,34423 \\ 1,34423 \\ 1,34432 \end{array} \right\} 1,34422$
Variété δ . . .	$\left. \begin{array}{l} 1,34415 \\ 1,34423 \\ 1,34423 \end{array} \right\} 1,34420$

Nitro-méthane $\text{H}_3\text{C} - \text{NO}_2$.

	Moyenne
Variété α . . .	$\left(\begin{array}{l} 1,39353 \\ 1,39353 \\ 1,39343 \\ 1,39353 \end{array} \right) 1,39350$
Variété β . . .	$\left(\begin{array}{l} 1,39343 \\ 1,39353 \\ 1,39343 \\ 1,39343 \end{array} \right) 1,39345$
Variété γ . . .	$\left(\begin{array}{l} 1,39353 \\ 1,39353 \\ 1,39363 \\ 1,39353 \end{array} \right) 1,39358$
Variété δ . . .	$\left(\begin{array}{l} 1,39353 \\ 1,39353 \\ 1,39343 \\ 1,39343 \end{array} \right) 1,39348$

Ces deux corps ont été l'objet de déterminations précises quant à ces trois constantes physiques, en 1895, par M. Brühl, à l'occasion de ses recherches sur la spectrochimie de l'azote (*).

(*) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XVI (1895), p. 193.

Voici les chiffres qu'indique M. Brühl :

Nitro-méthane $\text{H}_3\text{C} - \text{NO}_2$.

Éb. $100^\circ\text{S} - 100^\circ$ p. 750 m. — Densité : $20 \text{ }^\circ/_{40} = 1,570$. — Indice de réfraction pour Na, $t^\circ 21^\circ 6 = 1,58155$.

Acétonitrile $\text{H}_3\text{C} - \text{CN}$.

Éb. $82^\circ - 82^\circ\text{S}$, p. 757 m. — Densité : $20 \text{ }^\circ/_{40} = 0,7828$. — Indice de réfraction, $t^\circ 16^\circ\text{S}$ égal à $1,54596$.

D. *Dilatabilité*. — Ces déterminations ont été faites au printemps de 1888 dans le laboratoire de mon collègue M. P. De Heen, professeur de physique à l'Université de Liège. J'aime à le remercier de son obligeance.

De la note que m'a remise M. De Heen, j'extrais, après la description de l'instrument et de sa graduation, le passage suivant :

« *Résultats obtenus*. — Huit expériences ont été faites
 » sur *quatre* substances répondant à la formule $\text{H}_3\text{C} - \text{NO}_2$
 » et sur *quatre* autres de la formule $\text{H}_3\text{C} - \text{CN}$. Les résultats donnés par les échantillons divers de ces deux
 » substances ont concordé, comme le montrent les
 » tableaux ci-joints. Les calculs ont porté sur les
 » moyennes pour la recherche d'une formule rendant
 » compte de la dilatation.

» Posant $\tau = t - 10^\circ$, la formule choisie est :

$$V^t = V_{10}(1 + a\tau + b\tau^2).$$

» Le dérivé *nitré* a été observé entre 10° et 100° ; le
 » nitrile entre 10° et 80° , son point d'ébullition se trouvant peu au-dessus. La dernière observation semble
 » même erronée pour cette cause. »

Les valeurs des coefficients a et b ont été trouvées

$$\text{pour le dérivé nitré } \text{CH}_3 - \text{NO}_2 \left\{ \begin{array}{l} a = 0,001147. \\ b = 0,000002356. \end{array} \right.$$

$$\text{pour le nitrile } \text{CH}_3 - \text{CN} \left\{ \begin{array}{l} a = 0,001300. \\ b = 0,000003. \end{array} \right.$$

E. *Congélabilité et point de fusion.* — Je n'avais pas, en 1888, examiné les divers échantillons de ces produits au point de vue de leur *congélabilité* et de leur *fusibilité*. Le gaz carbonique liquide n'était pas à cette époque un objet de consommation courante comme aujourd'hui.

Plus tard, à l'occasion de mes recherches sur la condensation des *paraffines nitrées* avec les aldéhydes, j'ai déterminé le point de fusion du *nitro-méthane*; celui de l'*acétonitrile* avait déjà été trouvé antérieurement, au cours de recherches sur la fusibilité des composés carbonés.

Le *nitro-méthane* $\text{H}_3\text{C} - \text{NO}_2$ se congèle aisément dans le mélange de neige carbonique et d'éther. Il cristallise en lamelles fort dures, d'un grand éclat, fondant fixe à $-28^{\circ}5$ (*).

L'*acétonitrile* dans le même mélange se congèle aisément aussi, en cristallisant en lamelles également, fusibles à $-44^{\circ} - 45^{\circ}$ (**).

Possédant encore les échantillons du *nitro-méthane* et de l'*acétonitrile* préparés en 1886 et en 1887, échantillons qui avaient été l'objet des constatations expérimentales que je viens de rapporter, il m'a paru intéressant de les examiner aussi au point de vue de leur *congélabilité* et de leur *fusibilité*. J'ajoute qu'à en juger par leur

(*) Voir ma notice *Sur la condensation du méthanal avec les paraffines nitrées*. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, t. XXX (3^e série), p. 28, année 1895.)

(**) Schneider indique $-44^{\circ}4$. (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXII, p. 234.)

aspect extérieur, ils n'avaient subi aucune altération, quoiqu'ils eussent été conservés dans les conditions ordinaires.

Cet examen a été fait par mon assistant, M. Aug. De Wael.

Les quatre échantillons du nitro-méthane se sont congelés aisément, comme il a été dit plus haut, dans le mélange de neige carbonique et d'éther. Les points de fusion suivants ont été constatés d'une manière fixe :

Nitro-méthane $\text{CH}_3 - \text{NO}_2$.

Variété α	—	28°5
— β	—	28°5
— γ	—	28°4
— δ	—	28°5

Il en a été de même des divers échantillons de l'*acétonitrile*. Voici les points de fusion de la masse cristalline qui ont été relevés :

$\text{H}_3\text{C}.\text{CN}$	{	α	—	46°
		β	—	45°
		γ	—	44°
		δ	—	45°

En même temps qu'ils affirment, à la suite des autres, l'identité des diverses variétés du nitro-méthane et de l'acétonitrile, variétés diverses seulement par leur origine, ces chiffres démontrent, d'une manière aussi intéressante que décisive, la stabilité de ces composés, puisqu'après une vingtaine d'années ils n'avaient subi ni l'un ni l'autre d'altération appréciable en fait. Cette stabilité est une preuve nouvelle de l'excellence du choix, que j'avais fait autrefois, de ces deux dérivés monosubstitués, pour être l'objet de l'examen comparatif que je viens de rapporter.

SUR LA PRÉPARATION DU GLYCOL ÉTHYLÉNIQUE ET DE QUELQUES AUTRES ALCOOLS; par Louis Henry, membre de l'Académie.

§ 1. — *Glycol éthylnique.*

Je me suis occupé à diverses reprises, et ici même, de la préparation du glycol éthylnique (*).

On sait que ce composé, d'un si haut intérêt au point de vue doctrinal, était resté pendant longtemps fort coûteux, quoique se rattachant à l'alcool, qui l'est si peu, parce que les méthodes servant à le faire étaient, sinon difficiles à mettre en œuvre, du moins fort peu rémunératrices (**).

En y supprimant, dans les opérations qui la consti-

(*) a) LOUIS HENRY et PAUL HENRY, *Sur la préparation du glycol éthylnique.* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, t. XXII (3), p. 402, année 1896.)

b) LOUIS HENRY, *Id.* (IBID., t. XXXVII, p. 9, année 1899.)

c) LOUIS HENRY, *Sur la fabrication et le prix actuels des composés éthylniques.* (ANNALES DE LA SOC. SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES, t. XXVI, p. 116, année 1902.)

d) LOUIS HENRY, *Sur quelques dérivés éthylniques.* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], p. 236, 1901.)

(**) En 1896, le glycol éthylnique était renseigné dans le catalogue de la maison Kahlbaum, de Berlin, à 35 marks les 100 grammes, en 1900, à 27, en novembre 1901, à 15. (Voir plus loin, en ce qui concerne le prix actuel de ce composé.) Certains dérivés éthylniques qui figurent à présent dans les catalogues des produits chimiques scientifiques, tels que la *bromhydrine* $(HO)C_2H_4 \cdot Br$, etc., en étaient absents; d'autres y étaient cotés à des prix en quelque sorte inabornables, tels que la *monochlorhydrine* $(HO)C_2H_4 \cdot Cl$, qui, dans le catalogue de Kahlbaum de 1900, coûtait 62 marks les 100 grammes.

tuent, l'emploi de l'eau (*), je crois avoir amélioré considérablement la préparation classique de ce corps. Ce que j'avais en dernier lieu trouvé de plus avantageux, c'était de saponifier la *diacétine éthylnique* par les alcalis solides, seuls ou mélangés à de la chaux, et de distiller la masse dans le vide ou sous pression raréfiée. Quant à la *diacétine* $H_4C_2(C_2H_5O_2)$ elle-même, on l'obtient, dans les meilleures conditions sous tous les rapports, par la réaction du bibromure d'éthylène $H_2C_2 - Br_2$, produit commercial et à fort bon compte, sur l'acétate potassique sec, en présence d'une faible quantité d'acide acétique glacial. Le rendement peut être regardé comme intégral.

Or je viens de réaliser un nouveau progrès, et je puis dire un progrès considérable, dans la préparation du glycol éthylnique. Je tiens à dire immédiatement que c'est le récent mémoire de M. Haller sur l'*Alcoololyse des corps gras* qui en a été l'origine et l'occasion (**). Après avoir lu ce travail d'un si piquant intérêt et qui promet d'être si fécond en applications, l'idée m'est venue immédiatement d'essayer sur la *diacétine éthylnique* la

(*) La saponification de l'*acétine* éthylnique se fait dans l'eau, de même que dans le procédé de Demole, — action de K_2CO_3 aq sur $C_2H_4Br_2$, — le glycol prend donc naissance au sein de l'eau. Or, si les alcools mono-atomiques, solubles dans l'eau, en sont expulsés par le carbonate bi-potassique sous forme d'une couche liquide surnageante, il n'en est pas ainsi du glycol éthylnique ni de la glycérine, composés poly-hydroxylés *continus*. Ceux-ci restent dissous dans la solution aqueuse du carbonate K_2CO_3 . L'évaporation de la solution aqueuse du glycol nécessite un temps considérable, au cours duquel une partie notable du produit est évaporée avec l'eau; de là un rendement fort inférieur. Il faut aussi noter que le glycol éthylnique est insoluble dans l'éther. Tout ainsi concourt à rendre fort difficile son extraction de l'eau.

(**) *Comptes rendus*, t. CXLIII, p. 657, 5 novembre 1906.

réaction de l'alcool méthylique, en présence d'une faible quantité d'acide chlorhydrique. Il n'est pas inutile que je rappelle, en ce moment, que je me suis beaucoup occupé de l'action de l'alcool méthylique sur l'acétine éthylénique et sur des éthers d'autres alcools extraordinaires (*). Cette réaction est même devenue une méthode avantageuse de préparation de certains alcools difficiles à obtenir jusque-là, notamment l'*acétyl-carbinol* ou *alcool pyruvique* $\text{H}_5\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_2(\text{OH})$.

L'expérience a pleinement répondu à mon attente. Voici le compte rendu de l'opération qui a été faite d'abord :

A 146 grammes — soit une molécule — de *diacétine éthylénique* $\text{H}_4\text{C}_2.(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, on a ajouté 28 grammes — soit quatre molécules — d'alcool méthylique sec $\text{H}_5\text{C} - \text{OH}$, renfermant 2 à 2 $\frac{1}{2}$ % de gaz acide chlorhydrique. Ce mélange, liquide homogène, a été chauffé, à une douce ébullition, pendant environ une demi-heure dans un appareil à reflux. A la distillation, après le départ de l'acétate de méthyle — éb. 54° — et de l'alcool méthylique en excès, — éb. 66° , — on a recueilli 56 grammes de glycol éthylénique passant de 196° à 200° . Il en aurait fallu théoriquement 62. C'est donc un rendement de 90 %.

Dans une autre opération, on a chauffé la *diacétine* pendant un quart d'heure seulement avec de l'alcool méthylique ne renfermant que 1 $\frac{1}{2}$ % de gaz acide chlorhydrique. Le mélange liquide a été d'abord distillé lentement dans un déphlegmateur.

(*) Voir particulièrement mon mémoire : *Observations au sujet de l'action des alcools sur les éthers composés*. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], 1902, p. 445.)

Pendant un quart d'heure, le thermomètre a marqué 54°, point d'ébullition de l'acétate de méthyle. Il a fallu une heure et un quart pour atteindre 70°. Le liquide distillé dans ces conditions pesait 190 grammes; il en aurait fallu théoriquement 212 pour représenter deux molécules-grammes d'acétate de méthyle et deux molécules d'alcool méthylique, vu les quantités employées.

Le liquide restant, qui pesait 70 grammes, distillé dans un ballon, a fourni 56 grammes de glycol éthylique passant de 138° à 140° sous une pression de 90 millimètres. C'est donc encore un rendement de 90 %.

Il y a tout lieu de penser que le mélange primitif de diacétine éthylique et d'alcool méthylique, légèrement chlorhydrique, pourrait être directement, avant toute caléfaction, soumis à la distillation lente, dans un déphlegmateur, dans les conditions que je viens de rapporter.

Je n'ai pas besoin d'insister sur la facilité et la simplicité de cette opération.

La saponification *rapide et complète* de la *diacétine* éthylique par l'alcool méthylique, en présence de l'acide chlorhydrique en minime quantité, résout, ce me semble, d'une manière adéquate, le problème de la préparation du glycol. Mais il a fallu bien du temps et les multiples efforts de nombreux expérimentateurs pour atteindre à ce résultat. C'est en 1856, en effet, que ce produit, si important en chimie générale, a été mis au jour par Wurtz. J'en étais alors à l'aurore de ma carrière de chimiste et je me rappelle encore l'impression profonde que fit, dans les laboratoires, l'apparition de ce corps appelé à jouer un si grand rôle dans le développement de la chimie organique et même de la chimie minérale.

La méthode de préparation du glycol éthylnique dont je viens de m'occuper est au fond, par sa marche et ses opérations fondamentales, la même que celle suivie par Wurtz, il y a cinquante ans. C'est la méthode classique instituée pour passer d'un éther haloïde à son alcool. Malgré la perfection pratique à laquelle elle a laborieusement atteint aujourd'hui, je ne la regarde cependant pas comme la plus avantageuse. Il doit en exister une plus simple, susceptible de fournir ce produit à un prix encore inférieur à celui auquel celle-ci le fournit. Depuis quelques années, et l'an dernier encore, le glycol éthylnique était coté, dans le remarquable catalogue de la maison Kahlbaum, de Berlin, à 9 marks les 100 grammes (*). Or, à ce taux, ni le *bibromure* $\text{H}_4\text{C}_2 - \text{Br}_2$, ni le *diacétate d'éthylène* $\text{H}_4\text{C}_2 - (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ne peuvent, à mon sens, intervenir dans la fabrication de ce produit. La méthode que l'on met en pratique à Berlin doit être d'un tout autre genre. Je présume ce qu'elle est, et j'espère pouvoir la réaliser expérimentalement à mon tour, mais je crois inutile d'en dire davantage sur cet objet en ce moment.

§ 2. — *Glycol triméthylénique.*

Le glycol *éthylénique* $(\text{HO})\text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{OH})$, comme la *glycérine* $(\text{HO})\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2(\text{OH})$, est un polyalcool *continu*. On pouvait craindre que l'alcool méthylique, légèrement chlorhydrique, fût impuissant à sapo-

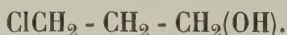
(*) Le prix est relevé depuis lors; dans le catalogue de mai 1906, c'est 12 marks.

nifier une diacétine *discontinue*, telle que la *diacétine triméthylénique* $(C_2H_5O_2)CH_2 - CH_2 - CH_2(C_2H_5O_2)$. On sait, en effet, combien est grande la différence qui existe entre le glycol *éthylénique* et le glycol *triméthylénique* quant à l'action de l'acide chlorhydrique.

L'expérience a constaté d'une manière péremptoire que cette crainte, dans le cas présent, n'était pas fondée. La *diacétine triméthylénique* se comporte vis-à-vis de l'alcool méthylique chlorhydrique comme la *diacétine éthylénique*. Voici la relation de l'expérience qui a été faite :

A 75 grammes de *diacétate de triméthylène* $(C_2H_5O_2)CH_2 - CH_2 - CH_2(C_2H_5O_2)$, on a mélangé 64 grammes d'alcool méthylique renfermant 1 à 2 % de gaz acide chlorhydrique. Le liquide a été chauffé à l'ébullition dans un appareil à reflux pendant trois quarts d'heure, puis soumis à la distillation dans un appareil à colonnes. Celle-ci a commencé à 54°, point d'ébullition de l'acétate de méthyle. On l'a continuée dans ce même appareil à fractionnement jusqu'à ce que le thermomètre marquât 80°. Il restait alors 58 grammes de liquide. La distillation de celui-ci a été faite dans un ballon ordinaire à distillation fractionnée. Avant 210°, il a passé 2^{gr}5; de 210° à 222°, il a passé 31 à 32 grammes, et il est resté comme résidu 5 grammes de produit. Un rendement théorique correspondrait à 55^{gr}5.

La diacétine triméthylénique se fait dans les meilleures conditions, en chauffant, au bain d'air, dans un ballon muni d'un tube réfrigérant, du bibromure de triméthylène avec de l'acétate de potassium en quantité suffisante, mélangé d'un peu d'acide acétique glacial.

§ 3. — *Monochlorhydrine triméthylénique*

On sait combien est malaisée la préparation de la monochlorhydrine triméthylénique par l'action directe de l'acide chlorhydrique sur le glycol triméthylénique lui-même. Contrairement à ce qui se passe à l'étage C_2 , avec le glycol éthylénique, il se fait déjà par là une notable quantité de chlorure de triméthylène $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$.

La caléfaction du chloro-bromure de triméthylène avec de l'eau faiblement carbonatée ne s'arrête pas non plus à une saponification incomplète; il se forme aussi dans ces conditions du glycol triméthylénique, contrairement à ce que j'avais pensé, vu la différence d'aptitude réactionnelle qui existe entre les composants CH_2Cl et CH_2Br .

L'action de l'eau elle-même sur la *chloro-acétine* $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)$ ne donne pas de meilleurs résultats quant à la monochlorhydrine $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{OH})$. Mais il n'en est pas de même de l'alcool méthylique. On a préparé, à diverses reprises, dans mon laboratoire, de la monochlorhydrine bi-primaire en C_5 , $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{OH})$ par une caléfaction prolongée du chloro-acétate de triméthylène $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)$ (*) avec de l'alcool méthylique en excès.

(*) Le *chloro-acétate de triméthylène* $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)$ s'obtient aisément en chauffant, au bain d'air, dans un ballon muni d'un tube réfrigérant, du *chloro-bromure de triméthylène* $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$ avec la quantité correspondante — 1 molécule — d'acétate de potassium, sec et fondu, en présence d'un peu d'acide acétique glacial. Le *diacétate triméthylénique* $(\text{H}_2\text{C})_3 - (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$ ne se forme qu'en très faible quantité. L'écart entre les points d'ébullition de ces deux corps étant d'environ 50°, leur séparation est facile.

J'ai pensé que l'emploi de l'alcool méthylique légèrement chlorhydrique serait plus avantageux que celui de l'alcool méthylique seul.

Il en est réellement ainsi. L'expérience a été faite avec 70 grammes de *chloro-acétate triméthylénique*, soit une demi-molécule-gramme. On y a ajouté 52 grammes d'alcool méthylique chargé de 1 % de gaz acide chlorhydrique, ce qui représente deux molécules de $\text{CH}_3 - \text{OH}$.

Ce mélange a été chauffé à l'ébullition pendant un quart d'heure dans un appareil à reflux. On l'a ensuite soumis à la distillation, d'abord dans un déphlegmateur. Avant 70° , on a recueilli 52 grammes de liquide; il en aurait fallu 54 grammes pour une demi-molécule d'acétate de méthyle et une demi-molécule d'alcool méthylique en excès. Les 55 grammes de liquide restants, soumis à la distillation fractionnée, ont laissé passer 5 grammes de liquide avant 155° . Au total, on a obtenu de cette opération 40 grammes de *monochlorhydrine triméthylénique* passant de 160° à 165° , ce qui représente un rendement de 85 %.

§ 4. — *Alcool pyruvique* $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2(\text{OH})$.

Je ne suis pas parvenu à déterminer, d'une manière avantageuse, la saponification de l'*acétate pyruvique* $\text{H}_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)$ par l'alcool méthylique *seul*. Il faut, pour obtenir l'*acétyl-carbinol* $\text{H}_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_2(\text{OH})$, s'adresser au formiate $\text{H}_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_2(\text{CHO}_2)$ (*).

J'ai pensé qu'aidé de l'acide chlorhydrique, l'alcool

(*) Voir mon mémoire : *Observations au sujet de l'action des alcools sur les éthers composés*. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], p. 448, année 1902.)

méthylque serait capable de saponifier aussi l'*acétate pyruvique*, lequel s'obtient si facilement par la réaction de l'*acétone monochlorée* $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2\text{Cl}$ sur l'acétate potassique sec et fondu au préalable, en présence d'un peu d'acide acétique glacial et se fait remarquer par une stabilité supérieure à celle du formiate correspondant.

L'expérience a répondu dans une certaine mesure à mon attente.

Vingt-deux grammes d'*acétate pyruvique* $\text{H}_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)$, éb. 174° , mélangés de 12 grammes d'alcool méthylque, renfermant 1 % environ de gaz acide chlorhydrique, ont été chauffés, à l'ébullition, dans un appareil à reflux, pendant une heure environ. Le liquide a jauni faiblement. Soumis à la distillation, il a fourni pendant quelques instants, à 54° , de l'acétate de méthyle. La plus grande partie a passé de 140° à 155° . Cette portion, soumise à une distillation nouvelle, a fourni de l'alcool pyruvique $\text{H}_3\text{C} - \text{CO} - \text{CH}_2(\text{OH})$, éb. 147° .

Je puis estimer aux deux tiers du rendement théorique la quantité d'alcool pyruvique obtenue dans ces conditions. Si l'on tient compte de l'altération que subit si facilement, sous l'action de la chaleur, l'alcool pyruvique, avec formation de produits de condensation à points d'ébullition élevés, on peut regarder la réaction de l'alcool méthylque chlorhydrique sur l'acétate pyruvique comme une méthode avantageuse et expéditive de préparation de cet intéressant alcool cétonique.

En terminant, je tiens à reconnaître, pour l'en remercier, toute la part qui revient à mon assistant, M. A. De Wael, dans la partie expérimentale de ce travail.

Note sur l'emploi de récipients en verre dans l'étude des rapports entre les Insectes et les fleurs; par Félix Plateau, professeur à l'Université de Gand, membre de l'Académie.

§ 1. — Avant-propos.

Dans le petit travail intitulé : *Note sur l'emploi d'une glace étamée dans l'étude des rapports entre les Insectes et les fleurs* (1) publié en 1905, j'ai décrit une série d'expériences d'où résulte que quand des fleurs bien visitées sont réfléchies par une bonne glace placée à une faible distance, les *Insectes qui butinent sur ces fleurs ne se préoccupent en général pas plus des images, cependant nettes et brillantes, que si elles n'existaient pas*, fait qui semble démontrer encore une fois que l'éclat des corolles ne joue qu'un faible rôle dans l'attraction.

Allant au-devant des objections que cette notice pouvait susciter, j'ai signalé ensuite un certain nombre d'observations dues à d'autres auteurs et paraissant en contradiction avec les miennes. Les plus importantes ont été faites par Eugen Andreae (2) et M^{lle} J. Wery (3), qui,

(1) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), n° 8, août 1905.

(2) ANDRAE, *Inwiefern werden Insekten durch Farbe und Duft der Blumen angezogen?* (Beihefte zum BOTANISCHEN CENTRALBLATT, Bd XV. Heft 3, 1903). Voir principalement de la page 440 à la page 450 pour l'emploi de récipients en verre.

(3) WERY, *Quelques expériences sur l'attraction des Abeilles par les fleurs*. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], n° 12, décembre 1904). Voir surtout les pages 1242, 1244 et 1245.

après avoir mis des fleurs à couleurs voyantes dans des vases de verre renversés, sous des cloches de verre ou dans des bocaux fermés par un disque de verre en guise de couvercle, constatèrent que des Insectes, des Abeilles, par exemple, se dirigeaient vers ces vases transparents, comme attirés par la couleur des fleurs qui s'y trouvaient renfermées et qu'ils auraient distinguée au travers du verre.

N'ayant pu, par suite d'autres travaux, répéter des expériences analogues, je m'abstins d'émettre le moindre doute sur l'exactitude des résultats des expérimentateurs cités et me bornai, en me basant sur les cas d'attraction incontestables que j'avais observés en employant des sphères à éclat métallique (1), à suggérer l'idée que les points brillants déterminés par la réflexion de la lumière à la surface de vases de verre convexes pouvaient être pour quelque chose dans les faits décrits.

La présente notice est destinée à combler la lacune que, faute de temps, j'avais dû laisser subsister dans mon travail précédent et concerne les résultats d'expériences effectuées, durant l'été de 1906, sur l'attraction exercée par des fleurs contenues dans des récipients en verre.

§ 2. — Instruments employés.

Afin de supprimer complètement les points brillants que présentent toujours, surtout au soleil, les surfaces de verre bombées, j'ai fait exclusivement usage de récipients en verre à faces planes.

(1) PLATEAU, *Expériences sur l'attraction des Insectes par des étoffes colorées et des objets brillants*. (ANNALES DE LA SOCIÉTÉ ENTOMOLOGIQUE DE BELGIQUE, t. XLIV, 1900.)

Ceux-ci, de forme prismatique (fig. 1), ont 20 centimètres de large, 25 centimètres de hauteur et, pour éviter la présence d'arêtes en bois ou en métal qui auraient pu donner matière à objections, se composent de quatre vitres rectangulaires solidement engagées par leur bord inférieur dans une rainure qu'offre un cadre de bois destiné à donner de la solidité à l'ensemble et à permettre un maniement facile.

Les vitres sont collées les unes aux autres, le long de leurs bords verticaux, au moyen de gélatine blanche, matière incolore, transparente, invisible après dessiccation.

Lors de son emploi, le récipient est placé sur un plateau carré en bois muni d'un léger rebord. Une simple plaque de verre posée sur le dessus sert de couvercle (1).

Les autres détails ont pour objet la mise en place rapide des récipients à n'importe quel endroit et à n'importe quelle hauteur au-dessus du sol.

(1) On se demandera peut-être pourquoi je me suis donné toute cette peine, alors qu'il existe, depuis plusieurs années, dans le commerce, des aquariums prismatiques en verre coulé, d'une seule pièce, dont les dimensions sont analogues à celles des récipients en verre à vitres que j'ai employés.

La réponse est bien simple. Ces aquariums, que je connais parfaitement, les utilisant pour l'élevage des animaux aquatiques au laboratoire de zoologie de l'Université de Gand, ne valaient rien pour le but spécial que je poursuivais ; leurs parois, assez épaisses, ne sont pas bien planes ; de plus, leurs arêtes et leurs angles arrondis produisent, encore une fois, au soleil, les points brillants qu'il fallait éviter.

Comme l'indique clairement la figure 1, chacun des plateaux de bois présente à sa face inférieure un tube prismatique également en bois, de 15 centimètres de longueur, pouvant coiffer, à frottement doux, l'extrémité d'un solide piquet fiché en terre à coups de maillet.

Il suffit, dès lors, d'avoir à sa disposition une série de piquets de longueurs diverses, depuis 25 centimètres jusqu'à 2 mètres et plus, pour pouvoir, en quelques minutes, installer un ou plusieurs récipients à l'endroit désiré et à la hauteur voulue.

Toutes les parties en bois sont ternes, couleur de vieux chêne; on a employé, pour les teindre, un mélange d'eau, de terre de Sienne et de noir de fumée. Il n'y a donc ni couleur à l'huile, ni vernis, ni autre matière odorante pouvant éloigner les Insectes.

Enfin, les pédoncules des fleurs coupées ou les rameaux feuillus à renfermer dans les récipients ne sont point plongés dans les vases pleins d'eau, ce qui fournit trop de vapeur, mais sont piqués dans un peu de terre humide contenue dans de simples pots en argile cuite choisis aussi vieux et aussi ternes que possible.

Tel est le dispositif très simple et fort pratique qui m'a permis d'effectuer, pendant le printemps et l'été de 1906, des expériences variées, les unes d'orientation et de tâtonnement dont je ne parlerai guère, les autres définitives et démonstratives que je décrirai en partie plus loin.

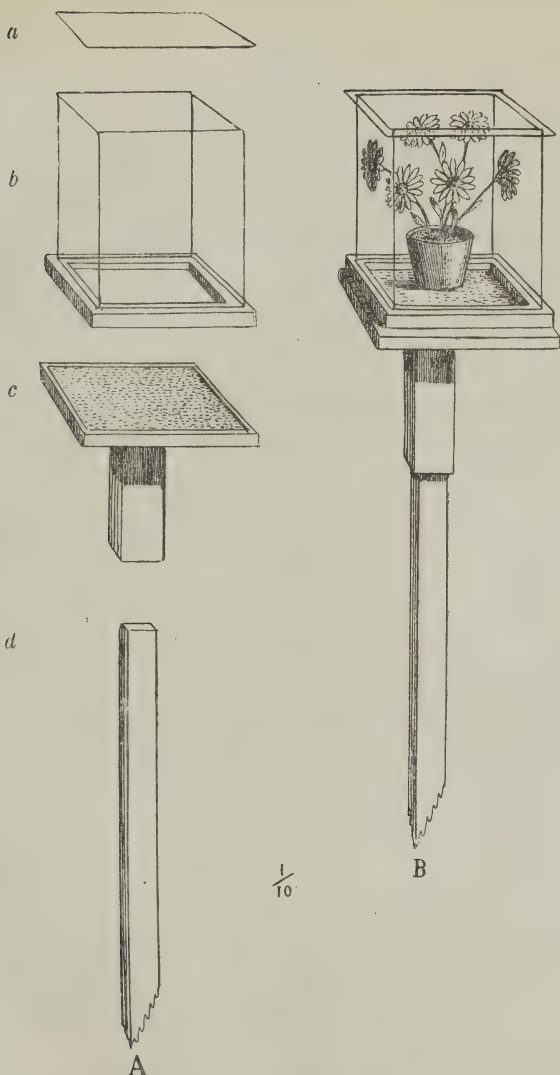


Figure 1, réduite au dixième de la grandeur naturelle.

A. Les différentes pièces de l'instrument séparées :

a. Plaque de verre servant de couvercle;

b. Récipient en verre muni de son cadre inférieur en bois;

c. Plateau en bois servant de support;

d. Piquet de longueur variable que coiffe l'appendice inférieur creux du plateau c;

B. Les différentes pièces de l'instrument assemblées.

§ 3. — **Résultats généraux.**

Les résultats généraux de ces recherches peuvent se résumer ainsi :

1° Les parois des récipients en verre, à *faces planes*, exposés au soleil, n'ont aucun effet attractif sur les Insectes.

2° *Dans de bonnes conditions expérimentales*, les Insectes se préoccupent peu des fleurs à couleurs voyantes renfermées dans ces récipients et ne se dirigent vers celles-ci qu'en très petit nombre.

3° On obtient, au contraire, de nombreuses visites aux récipients en verre dans les deux conditions défectueuses principales suivantes, dont la seconde est précisément l'une de celles que les autres expérimentateurs n'ont pas songé à éviter :

a. Lorsque les récipients en verre contenant des fleurs *ne sont qu'à une faible distance d'autres fleurs libres attractives* de la même espèce ou d'espèces différentes ;

b. Lorsque les récipients *sont mis à une place devenue habituelle pour les Insectes*.

Les expériences que je décris plus bas donneront la démonstration de ce qui précède.

§ 4. — **Absence d'attraction de la part des parois planes des récipients.**

Ce détail, qui semble sans valeur au premier abord, est cependant important pour l'interprétation rationnelle de certains résultats. J'ai pu, en effet, comme la suite le prouvera, obtenir, à volonté, des visites à des récipients

ne contenant que du feuillage. Or, pour lever tous les doutes, il fallait évidemment s'assurer que les parois de verre n'étaient pour rien dans les faits observés.

En procédant convenablement, c'est-à-dire en évitant d'installer le récipient renfermant un bouquet de feuilles vertes, soit au voisinage de fleurs attractives, soit à l'emplacement même qu'occupaient des fleurs que l'on venait de supprimer ou de cacher d'une façon quelconque, j'ai toujours constaté, quelle que fût l'abondance des Insectes Hyménoptères, Diptères et Lépidoptères volant dans le jardin, que ces animaux ne faisaient aucune attention au récipient.

Si, ainsi que cela se présenta fréquemment, des individus rencontraient l'instrument sur leur route, on les voyait éviter celui-ci comme un simple obstacle, tronc d'arbre, branche, muraille, etc.

On ne pouvait attribuer à une attraction ce passage de certains Insectes à côté ou au-dessus du récipient. Leurs allures contrastaient alors tellement avec celles qui m'étaient devenues familières des Insectes chercheurs explorant un objet occupant une place où ils croient retrouver du pollen ou du nectar qu'aucune erreur n'était possible de ma part.

§ 5. — Influence de la présence de fleurs libres attractives à une faible distance des réceptifs.

Lorsque des Insectes butinent sur un groupe de fleurs, on les voit quitter de temps à autre celles-ci, décrire quelques petites courbes au vol et souvent explorer ce qui se trouve au voisinage immédiat. Ils peuvent alors

commettre des erreurs que j'ai déjà signalées plusieurs fois (1), s'adressant à des fruits, à des boutons fermés ou à d'autres objets. C'est pour cela, comme je l'ai montré dans mon dernier mémoire : *Les fleurs artificielles et les Insectes* (2), que les expériences que l'on fait au moyen de fleurs imitées en plaçant celles-ci trop près de fleurs réelles attractives donnent des résultats faux ; c'est aussi pour la même cause qu'un récipient en verre contenant des fleurs et installé à une faible distance de fleurs libres pourra recevoir d'assez nombreuses visites d'Insectes explorateurs.

La conclusion que l'on tirerait à la légère de ces visites en s'imaginant que la vue des fleurs au travers des parois de verre a un effet attractif *important* serait erronée, car, ainsi qu'il ressort de ce qui suit, on peut *dans les mêmes conditions* voir les Insectes visiter un récipient ne renfermant absolument que des feuilles vertes.

Les deux expériences sur des Ancolies, que je décrirai, sont absolument démonstratives à cet égard. Dans la première, défectueuse, un récipient contenant des fleurs est tout près des fleurs libres et reçoit plusieurs visites. Dans la seconde, correcte, c'est un récipient ne contenant que du feuillage et situé près des fleurs libres qui est visité, tandis qu'un autre récipient identique contenant des fleurs, mais placé suffisamment loin, reste à peu près ignoré.

(1) PLATEAU, *Observations sur les erreurs commises par les Hyménoptères visitant les fleurs*. (ANNALES DE LA SOCIÉTÉ ENTOMOLOGIQUE DE BELGIQUE, t. XLVI, 1902.)

(2) ID., *Les fleurs artificielles et les Insectes*. (MÉMOIRES IN-8° DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE, 2^e sér., t. I, fasc. VIII, novembre 1906.)

EXPÉRIENCE I (défectueuse), 26 mai 1906, de 9 h. 30 m. à 10 h. 30 m., temps partiellement couvert.

Un groupe d'Ancolies (*Aquilegia*) portant un peu plus de trente fleurs d'un rouge violacé est visité par des Abeilles (*Apis mellifica*) et par quelques *Bombus*.

On place à la même hauteur et à 30 centimètres de distance seulement, un récipient en verre renfermant douze fleurs de la même espèce (1).

En une heure, on note les faits suivants :

1° Onze Insectes, savoir : neuf Abeilles et deux *Bombus terrestris* se rendirent aux Ancolies libres sans se préoccuper des Ancolies sous verre ;

2° Mais, d'autre part, huit Abeilles firent quelque attention à celles-ci. La façon dont presque toutes se comportèrent fut caractéristique.

Une Abeille (la seule) se rend directement au récipient, puis part ;

Cinq Abeilles quittent les Ancolies libres pour voler devant les vitres du récipient ;

Une Abeille quitte les Ancolies, fait un crochet vers le récipient et retourne aux Ancolies libres ;

Une Abeille répète deux fois, à intervalles, le même manège que la précédente.

Le lecteur peut déjà constater ici le bien fondé de ce que je disais plus haut, puisque sept Abeilles sur huit n'allèrent au récipient qu'en quittant les fleurs libres voisines. L'expérience II démontre encore mieux l'influence perturbatrice de cette proximité.

(1) Empruntées à d'autres pieds de variété identique situés ailleurs dans le jardin, précaution importante ainsi qu'on le constatera par la suite du travail.

EXPÉRIENCE II (correcte), 28 mai 1906, de 9 h. 20 m. à 10 h. 30 m., temps partiellement couvert.

Je tiens à faire remarquer qu'au lieu d'effectuer cette expérience immédiatement après la précédente, ce qui permet toujours de supposer, de la part des Hyménoptères, la mémoire d'un objet situé à une place déterminée, j'ai laissé s'écouler quarante-huit heures. Il était, dès lors, impossible ou du moins bien peu probable que les Abeilles eussent conservé le souvenir de la présence, deux jours avant et pendant une heure seulement, d'un récipient qui, du reste, ne leur avait fourni ni pollen ni nectar, puisqu'elles ne pouvaient y pénétrer.

Même touffe d'*Aquilegia* portant, comme antérieurement, environ trente fleurs d'un rouge violacé et activement visitée par *Apis mellifica*.

J'emploie, cette fois, deux récipients des dimensions décrites; l'un contient exclusivement du feuillage de Lilas, il est à 30 centimètres de la touffe et occupe exactement la place du récipient à fleurs de l'expérience I.

L'autre, qui contient quatorze fleurs d'Ancolie (1), est mis à 3 mètres de la plante, mais dans la même direction relativement à la trajectoire des Abeilles que le récipient à feuillage.

En une heure, les résultats très nets furent les suivants :

1^o Seize Insectes, savoir : quinze Abeilles et un *Bombus terrestris* femelle visitèrent les Ancolies libres sans se préoccuper des récipients en verre;

2^o Neuf Abeilles, venant chaque fois des fleurs libres, exécutèrent des crochets d'exploration *autour ou devant le récipient ne contenant que des feuilles*. De ces neuf tentatives, deux étaient plus ou moins

(1) Cueillies encore une fois sur d'autres pieds identiques éloignés, afin de ne pas diminuer l'effet attractif de la plante en expérience.

douteuses, sept étaient évidentes et deux avaient même l'aspect d'efforts directs de pénétration. C'est-à-dire que les Abeilles se comportèrent vis-à-vis du récipient à feuillage de la même façon qu'elles l'avaient fait quarante-huit heures avant vis-à-vis d'un récipient à fleurs;

3° Enfin *une seule* Abeille ne paraissant pas venir de la touffe d'Ancolies et trois petits Insectes indéterminés et indéterminables à la distance où je me trouvais, volèrent vers les parois du récipient contenant des fleurs.

Donc, en résumé, visites assez nombreuses à un récipient ne renfermant que des feuilles, mais situé près des fleurs attractives, visites très rares à un récipient renfermant des fleurs et placé suffisamment loin.

Deux points sont encore à noter pour éviter des objections :

1° L'image des fleurs voisines n'était pas réfléchie par les parois de verre du récipient à feuillage. Je m'en suis assuré sous toutes les incidences.

2° Les Insectes observés étaient des Abeilles; fait à ne pas oublier, car on a cherché à expliquer les contradictions entre les résultats de mes recherches et ceux d'autres expérimentateurs opérant principalement sur *Apis mellifica*, en faisant remarquer que je tenais compte des manifestations de tous les Insectes fécondateurs à quelque groupe qu'ils appartiennent (1).

(1) J. WERY, *Quelques expériences*, etc. (Op. cit., p. 1228 [20 des tirés à part].)

§ 6. — **Récipients contenant des fleurs voyantes placés loin d'autres fleurs attractives.**

Les expériences décrites dans le paragraphe précédent indiquaient déjà qu'en plaçant un récipient en verre renfermant des fleurs loin d'autres fleurs libres, les visites deviendraient fort rares.

Mes essais ont porté sur des fleurs variées, choisies parmi celles possédant des couleurs vives et qui étaient très visitées : *Rosa rugosa*, *Rudbeckia laciniata*, *Zinnia elegans*, *Helianthus cucumerifolius*, *Impatiens glandulifera*. Je fus obligé de recommencer plusieurs fois, en tâtonnant, pour trouver des emplacements convenables ; car dans un jardin, passablement cultivé, les fleurs attractives sont nombreuses et telle place bien ensoleillée et suffisamment distante des plantes auxquelles on avait emprunté les fleurs du récipient était bientôt reconnue mauvaise par suite du voisinage trop rapproché d'autres plantes fleuries fréquentées par des Insectes.

Je ne fatiguerai pas le lecteur par l'énumération de mes mécomptes momentanés dont les séries se terminèrent cependant, en général, par des succès réels, mais je signale ces causes d'erreurs pour montrer combien, dans les recherches expérimentales de ce genre, l'observateur doit s'entourer de précautions.

Afin d'abréger, je ne décrirai que deux expériences bien nettes.

EXPÉRIENCE X. 8 août 1906, de 9 h. 30 m. à 10 h. 30 m., temps beau, très chaud.

Un grand parterre de *Zinnia elegans* de colorations variées (blanc, rouge, rose, orangé, jaune) est très visité par des *Bombus*, des *Eris-*

talis tenax et *E. arbustorum*, des *Syrphus* divers, des *Syritta pipiens* et de nombreuses *Pieris rapae* et *P. napi*.

A 4 mètres de distance, en plein soleil, devant un massif de *Rhododendron ponticum* sans fleurs, vu la saison, et servant de fond de verdure, on place, à 60 centimètres du sol, un récipient en verre contenant un joli groupe très voyant de neuf capitules de *Zinnia*, deux jaunes, deux oranges, deux blancs, deux rouges et un rose (1).

Pendant toute l'heure d'observation, des Insectes appartenant précisément à certaines des espèces qu'attirent normalement les *Zinnia* libres passèrent non loin du récipient, sans hésiter, sans se détourner, en un mot sans y prêter la moindre attention. J'ai noté :

Passant à 4 mètre de distance.	{	<i>Bombus</i>	2 fois.
		Hyménoptère indéterminé.	1 —
		<i>Pieris</i>	2 —
Passant à 60 ou 50 cent. . . .	{	<i>Bombus</i>	1 fois.
		<i>Pieris</i>	3 —
Passant à 30 ou 20 cent. . . .		<i>Pieris</i>	5 fois.
Passant à 10 cent. seulement .		<i>Pieris</i>	1 —
			15 fois.

Un seul petit Insecte indéterminable à distance, petit Diptère ou petit Hyménoptère, a volé durant un instant très court devant une des vitres pour partir aussitôt. De sorte que si j'avais eu un moment d'inattention, j'aurais pu affirmer de bonne foi qu'aucun Insecte absolument ne s'était adressé au récipient.

(1) Les deux emplacements occupant les bords opposés d'une même pelouse tondue, le récipient était pleinement visible du parterre de *Zinnia*.

EXPÉRIENCE XVII, 31 août 1906, de 9 à 10 heures, temps très beau.

Six à huit pieds d'*Impatiens glandulifera* Royle, grande Balsaminée décorative, forment, par leur réunion, un gros buisson de plus de 1 mètre de hauteur, couvert d'innombrables fleurs d'un rouge vineux très nectarifères et exhalant une odeur forte caractéristique. Celles-ci sont très visitées en ce moment par d'assez nombreux *Bombus*, se succédant continuellement, par des Diptères (*Syrphus* et *Eristalis*) et par des Lépidoptères diurnes (*Pieris*).

A 16 mètres de là, à la même hauteur au-dessus du sol, en plein soleil, loin de toute autre fleur, excepté quelques *Colchicum autumnale*, distants de 2 mètres, j'installe un récipient en verre contenant un beau bouquet d'Impatiens comprenant vingt-sept fleurs bien fraîches (1).

Durant l'heure d'observation et comme dans le cas décrit plus haut (Expérience X), de multiples Insectes appartenant encore une fois, pour la plupart, aux espèces visitant *normalement* les Impatiens libres ne furent pas du tout attirés par les Impatiens sous verre. Ils passèrent au-dessus ou à côté du récipient sans s'en préoccuper; en voici l'énumération :

Passant à 1 mètre de distance.	{	<i>Pieris</i>	2 fois.
		<i>Vanessa urticae</i>	1 —
		<i>Eristalis tenax</i>	2 —
		<i>Syrphus ribesii</i>	1 —
Passant à 50 ou 30 cent. . . .	{	<i>Pieris</i>	6 fois.
		<i>Vanessa polychloros</i>	1 —
Passant à 20 cent.	{	<i>Pieris</i>	2 fois.
		<i>Vanessa urticae</i>	1 —
			16 fois.

(1) Pendant l'expérience, des Mouches, entre autres des *Musca corvina*, vinrent se placer sur le support du récipient ou sur les vitres. Il n'y avait pas à en tenir compte, car ces mêmes Muscides se posaient sur les piquets de bois, les troncs ou les feuilles immédia-

Les seules attractions plus ou moins réelles constatées furent les suivantes :

Petit Insecte indéterminé vole un instant aux vitres . . .	5 fois.
<i>Eristalis tenax</i> . . .	idem . . . 1 —
<i>Syrphus balteatus</i> . . .	idem . . . 2 —
	8 fois.

Pas un *Bombus*, pas un Lépidoptère diurne n'a remarqué les fleurs contenues dans le récipient.

On pourrait à la rigueur soutenir que le passage, signalé ci-dessus, de deux *Pieris* et d'une *Vanessa* à la minime distance de 20 centimètres est une preuve d'attraction, mais pour qui a vu les allures des animaux en question, cette attraction est bien peu admissible.

§ 7. — Influence d'une place devenue habituelle aux Insectes.

A. — Historique.

J'ai dit, paragraphe 3, que les autres observateurs ayant fait des expériences sur la soi-disant attraction *sérieuse* exercée par la vue de fleurs sous verre ne songèrent pas à éviter la cause d'erreur consistant à opérer à une place devenue habituelle. Les quelques citations suivantes montreront le bien fondé de mes critiques.

Afin de ne point donner à ces citations une longueur exagérée, je ne reproduirai pas les passages littéralement et me bornerai à de courts résumés.

tement voisins et n'étaient aucunement attirés par la vue des fleurs d'Impatiente. Je m'en assurai en enlevant pendant quelque temps la plaque de verre servant de couvercle; aucun de ces animaux ne se porta vers les fleurs.

Voici d'abord quatre expériences d'*Eugen Andreae* (1) :

a. (Sa page 440.) Des Abeilles visitent des fleurs d'*Eranthis hiemalis*, Renonculacée à fleurs jaunes. Après une heure, l'auteur couvre une des plantes d'*Eranthis* d'une cloche de verre et voit pendant le premier quart d'heure quatre Abeilles voler vers cette cloche. Puis les visites cessent vers le moment où la surface interne du récipient se couvre de vapeur.

Andreae attribue la venue des Abeilles à la cloche à ce que ces Insectes étaient attirés par l'éclat des corolles et la cessation de leurs visites au fait que la buée rendit ces mêmes corolles invisibles.

En réalité, les Abeilles allèrent, dans les premiers moments, à la cloche de verre, parce qu'elles avaient le souvenir de fleurs déjà visitées à cette place déterminée; elles n'y allèrent plus, comme je m'en suis assuré dans certains de mes essais, dès qu'elles eurent constaté qu'il n'y avait, en réalité, rien à recueillir en cet endroit.

b. (Sa page 442.) Des Abeilles butinent sur un petit groupe de *Crocus*. Andreae recouvre les *Crocus* d'une feuille de papier de couleur terne et, voyant les Abeilles continuer à venir à cette place explique, avec raison, leurs allures, par le souvenir de l'emplacement, mais, malheureusement, il oublie d'appliquer un raisonnement semblable à la suite de son expérience.

En effet, ayant couvert *ces mêmes fleurs* d'une cloche de verre vers laquelle volèrent cinq Abeilles en une heure, il attribue encore une fois les visites d'Insectes à une attraction due à la couleur, alors qu'il s'agit très

(1) ANDREAE, *Inwiefern werden Insekten*, etc. (OP. CIT.)

probablement de l'*Ortsgedächtnis* dont il vient de parler.

c. (Sa page 443.) Un assez grand nombre d'Abeilles volent vers des fleurs de *Crocus* bleus et de *Crocus* blancs librement exposées dans des gobelets de verre. L'auteur retourne les gobelets, de sorte que ceux-ci font l'office de cloches au-dessus des fleurs et constate que les Abeilles continuent pendant quelque temps à voler vers les gobelets.

Il est évident qu'il s'agit de nouveau du souvenir d'une place devenue habituelle.

d. (Sa page 450.) *Andreae* suspend à un support cinq entonnoirs de verre à orifice dirigé vers le bas, entourés de papier foncé et remplis de belles fleurs de Pivoine (*Paeonia officinalis*).

D'autre part, il place à 1 mètre de la plante de Pivoine dont toutes les fleurs ont été employées et par conséquent supprimées, une grande cloche de verre retournée sur quatre à cinq de ces mêmes fleurs.

Il voit alors que huit Insectes (Hyménoptères et Diptères) réussissent à trouver les Pivoines cachées dans les entonnoirs et que quarante autres, dont trois *Musca*, une *Vespa*, cinq *Andrena*, trente *Apis* (donc trente-cinq Hyménoptères Apiaires) et un seul Lépidoptère diurne volent vers la cloche.

L'auteur a perdu de vue qu'en supprimant toutes les fleurs de Pivoine sur la plante, il devait amener les Insectes et surtout les Hyménoptères Apiaires habitués à rencontrer ces fleurs à une place déterminée et qui n'y retrouvaient plus rien, à chercher dans le voisinage immédiat et à s'adresser à des objets presque quelconques.

On verra, par mes propres expériences, qu'il ne pouvait employer de procédé plus certain pour déterminer les animaux à se rendre à un récipient en verre, celui-ci ne contient-il que du feuillage (1).

Je terminerai ces citations par le résumé de certaines des expériences de M^{lle} Wery (2), qui, elle non plus, ne se préoccupa pas assez du rôle des places habituelles.

a. (Ses pages 1241 et 1242.) M^{lle} Wery, après avoir effectué le 10 septembre, de 9 h. 20 m. à 10 h. 20 m., un essai où elle employa un bouquet de fleurs de *Coreopsis*, d'*Helenium* et de *Cosmos* sur lequel vinrent butiner des Abeilles, passa immédiatement, à 10 h. 20 m., sans transition, le même jour, à la même place, à un deuxième essai consistant à recouvrir d'une cloche de verre un bouquet de *Taraxacum*, de *Coreopsis* et d'*Helenium*. Douze Abeilles volèrent vers cette cloche.

b. (Ses pages 1243 et 1244.) Quelques jours plus tard, l'auteur retombe dans la même erreur : le 12 septembre, de 10 h. à 10 h. 40 m., il opère comparativement sur deux bouquets, l'un de fleurs naturelles d'*Eschscholtzia* et de *Dahlia*, l'autre de fleurs artificielles semblables, auxquels se rendent des Abeilles, puis, encore une fois,

(1) Andreae (pp. 444 et 445) décrit encore deux expériences dans lesquelles un vase de verre retourné contenant des fleurs roses de *Rhododendron ciliatum* reçoit les visites de nombreuses Abeilles, tandis qu'un autre vase de verre, mais *entièrement vide*, n'est pas ou presque pas visité. On peut se demander si la vacuité complète du vase n'a pas été la cause de cette indifférence considérable et si les choses se seraient passées de cette façon dans le cas où, comme dans mes propres essais, le vase eût été rempli de feuillage.

(2) WERY, *Quelques expériences*, etc. (OP. CIT.)

immédiatement, à 10 h. 40 m., au même emplacement, laissant le bouquet artificiel à découvert, il enferme le bouquet naturel dans un grand bocal de verre recouvert d'un disque de verre et voit trois Abeilles heurter les parois de ce vase.

M^{lle} Wery a agi de bonne foi, mais elle aurait voulu fausser les résultats qu'elle n'aurait pu mieux faire.

Ayant ainsi appelé l'attention sur les erreurs commises, je passe à quelques-unes de mes expériences démontrant d'une façon incontestable l'influence d'une place devenue habituelle.

B. — *Expériences personnelles.*

Deux méthodes peuvent être employées pour amener d'une façon à peu près certaine les Insectes, et principalement les Hyménoptères, à se porter vers un récipient en verre *ne contenant que du feuillage*, mais situé à une place où ces animaux étaient accoutumés à rencontrer des fleurs.

La première consiste à supprimer la totalité des fleurs visitées et à leur substituer un récipient renfermant un bouquet de feuilles vertes. Dans la seconde, ayant beaucoup d'analogie avec la précédente, on se borne à masquer les fleurs visitées, tandis qu'un récipient à feuillage est installé tout près.

Première méthode.

EXPÉRIENCE IV sur le *Papaver orientale* L. 6 juin 1906, de 10 h. 30 m. à 11 h. 30 m., temps très beau.

Je rappelle que le Pavot du Levant a des fleurs énormes, pouvant atteindre 15 centimètres de diamètre, d'un rouge éclatant, se voyant de très loin et attirant beaucoup d'Insectes pour le pollen.

Au moment de l'expérience, une seule plante, sur les huit que renfermait le jardin, porte *une unique* fleur, la première de l'année. Celle-ci est visitée par des Abeilles (*Apis mellifica*).

J'installe à la hauteur de cette fleur et à 10 centimètres de distance seulement un récipient en verre contenant du feuillage de Lilas, puis, à la même hauteur encore, 8 mètres plus loin, aussi en plein soleil et dans le prolongement de la trajectoire d'arrivée des Abeilles, un deuxième récipient semblable au premier, mais *vide*; il est destiné à recevoir, à un moment donné, la fleur de Pavot.

A l'instant où tout est prêt et où l'expérience commence, une Abeille récolte du pollen dans la fleur; elle en sort de temps en temps pour y rentrer bientôt; chaque fois, elle exécute des zigzags explorateurs devant le récipient à feuillage. Enfin elle part. Je saisis ce moment pour couper le pédoncule de la fleur et pour placer immédiatement celle-ci dans le second récipient, situé à 8 mètres de distance.

Pour éviter toute ambiguïté, je résume comme suit les faits qui se sont passés jusqu'à cette phase de l'expérience :

1^o Visite d'une Abeille à la seule fleur de Pavot présente : départ de l'Abeille ;

2^o En son absence, enlèvement de la fleur sur l'emplacement approximatif de laquelle reste un récipient en verre rempli de feuillage ;

3^o Transfert immédiat de cette fleur dans un deuxième récipient à 8 mètres de distance et bien en vue.

Voici maintenant les résultats que j'avais du reste prévus :

a. Après plusieurs minutes, une Abeille (est-ce la même? cela importe peu) arrive là où existait la fleur libre de Pavot et, ne la trouvant pas, explore ce qui en occupe la place; elle effectue, durant au moins vingt secondes, une série de crochets et de tentatives autour et devant le récipient à feuillage (1). L'Insecte part un instant, revient

(1) Si le récipient avait contenu une ou plusieurs fleurs, l'observateur aurait pu croire à une attraction manifeste.

et recommence une deuxième, une troisième, une quatrième fois le même manège démonstratif;

b. Après dix minutes d'attente, une Abeille fait, à deux reprises, des tentatives identiques autour du récipient à feuillage;

c. Après quelques nouvelles minutes, actes absolument semblables répétés trois fois par une Abeille;

d. Après un instant encore, mêmes faits;

e. Le récipient autour duquel elles volètent ne leur fournissant rien les Abeilles vont explorer les boutons *fermés* encore verts. sans trace de couleur rouge. des plantes de Pavots voisines, puis finalement se consolent en se rendant à un *Symphoricarpus* peu éloigné;

f. Au bout d'une demi-heure, toutes ces visites d'Abeilles au récipient à feuillage cessent.

Pendant ce temps, que se passait-il autour du récipient renfermant la fleur? Non seulement durant la première demi-heure, mais durant l'heure entière d'observation, bien que ce récipient fût très visible et situé sur le prolongement direct du vol des Abeilles. aucun de ces Hyménoptères n'y fit attention; un *Bombus* passant à 2 mètres au plus ne s'en inquiéta pas davantage; seul un petit Insecte indéterminable à distance vola un instant devant les vitres.

Cette expérience était tellement démonstrative qu'on aurait dit que les Insectes suivaient un programme que je leur avais tracé (1).

(1) J'avais donc parfaitement raison lorsque, relatant dans *Les fleurs artificielles et les Insectes*, § 7, les expériences d'Andreae sur des *Papaver*, expériences dans lesquelles cet auteur, après avoir supprimé en grande partie ou en totalité les fleurs naturelles de Pavots et y avoir substitué une fleur artificielle, vit ce simulacre recevoir les visites d'Hyménoptères nombreux, je disais : « On pouvait prédire d'avance que les Hyménoptères, accoutumés à trouver une ou plusieurs de leurs fleurs de prédilection à une place déterminée, reviendraient pendant quelque temps à cette place avec obstination et voleraient vers tout objet quelconque occupant celle-ci. »

EXPÉRIENCE XV sur le *Dahlia variabilis* Desf., 29 août 1906, de 9 h. 25 m. à 10 h. 40 m., beau temps.

Plusieurs pieds de Dahlias simples, bien exposés au soleil, portent environ quinze capitules de colorations variées, des boutons et de nombreux fruits d'un vert jaunâtre. Les fleurs reçoivent, ce jour-là, les visites de *Bombus* divers, de *Megachile ericetorum*, d'*Helophilus florens*, de *Syrphus* et d'*Eristalis*.

L'expérience est divisée en deux périodes de trente minutes chacune (la durée des apprêts non comprise)

Première demi-heure. On installe entre les Dahlias et à leur hauteur un récipient en verre contenant du feuillage de pêcher, puis on coupe rapidement tous les capitules épanouis présents que l'on cache dans une boîte à herborisation en métal, déposée ensuite à l'ombre, afin de conserver toute leur fraîcheur à ces inflorescences destinées à être employées pendant la deuxième demi-heure.

Ainsi, en ce moment, tous les capitules ont été supprimés sur les pieds de Dahlias.

Les Insectes, effrayés par les mouvements de l'opérateur, sont partis, mais au bout de peu de minutes, ils reviennent et je note les faits ci-dessous :

Les cas dans lesquels l'Insecte observé s'adressa manifestement au récipient sont marqués d'un astérisque.

1^o Arrivée d'un *Eristalis tenax*. Il cherche au vol en tournant autour de l'ensemble (1);

2^o Arrivée d'un *Syrphus balteatus*. Mêmes allures;

* 3^o Arrivée d'un *Bombus terrestris*. Cherche au vol et tourne au-dessus du couvercle en verre du récipient;

(1) Ce que j'appelle ici l'ensemble comprenait trois pieds de Dahlias sans fleurs, presque en contact, et le récipient à feuillage au milieu d'eux, entre le deuxième et le troisième. Le tout mesurait à peu près 2 mètres de largeur.

4° Arrivée d'un *Bombus hypnorum*. Cherche au vol autour de l'ensemble;

*5° Arrivée d'un *Bombus terrestris*. Cherche au vol et tourne au-dessus du couvercle du récipient;

6° Arrivée d'un *Bombus hypnorum*. Cherche au vol autour de l'ensemble;

*7° Arrivée d'un *Bombus hypnorum*. Cherche au vol et va un instant au récipient;

8° Arrivée d'un *Bombus hypnorum*. Cherche au vol autour de l'ensemble;

9° Arrivée d'un *Bombus hypnorum*. Mêmes faits;

10° Arrivée d'un *Bombus distinguendus*. Mêmes faits;

*11° Arrivée d'un *Bombus hypnorum*. Cherche au vol, s'adresse un instant au récipient;

12° Arrivée d'une *Megachile ericetorum*. Cherche autour de l'ensemble;

13° Arrivée d'un *Bombus terrestris*. Mêmes faits;

14° Arrivée d'une *Megachile ericetorum*. Mêmes faits;

*15° Arrivée d'un *Bombus hypnorum*. Cherche et s'adresse un instant au récipient;

16° Arrivée d'un *Bombus hypnorum*. Cherche autour de l'ensemble;

*17° Arrivée d'un *Bombus terrestris*. Cherche au vol et tourne au-dessus du couvercle du récipient;

18° Arrivée d'une *Megachile ericetorum*. Cherche autour de l'ensemble;

19° Arrivée d'un *Bombus hypnorum*. Mêmes faits;

*20° Arrivée d'un *Bombus distinguendus*. Cherche, volète devant les vitres du récipient, se pose un instant sur le cadre en bois de celui-ci, se brosse un moment, puis recommence ses recherches autour de l'ensemble;

21° Arrivée d'un *Bombus hypnorum*. Cherche autour de l'ensemble;

*22° Arrivée d'un *Bombus hypnorum*. Cherche et tourne autour du récipient;

23° Arrivée d'un *Eristalis tenax*. Cherche autour de l'ensemble;

24° Arrivée d'une *Megachile ericetorum*. Mêmes faits.

Bombus et *Megachile* en cherchant s'adressent fréquemment aux fruits verdâtres des Dahlias, allant de l'un à l'autre, vraisemblablement attirés par l'odeur âcre et assez forte de ceux-ci.

Les résultats de la première demi-heure démontrent donc de nouveau le rôle important d'une place devenue habituelle.

Deuxième demi-heure. — Je mets à 24 mètres de l'emplacement des Dahlias, assez loin de toute autre fleur attractive et à 70 centimètres au-dessus du sol, un récipient en verre contenant treize des plus beaux capitules coupés précédemment et restés bien frais; ce sont : cinq roses, cinq rouges écarlates, deux jaunes striés de rouge, un pourpre. Leur coloration est vive, ils sont très visibles, et cependant, durant toute cette seconde période de trente minutes, l'attraction qu'ils déterminèrent fut bien faible.

En effet, sept fois des Insectes Diptères et Lépidoptères, dont trois *Pieris*, visiteurs fréquents des Dahlias libres, passèrent au voisinage presque immédiat du récipient sans paraître le voir, et cinq fois seulement, en tout et pour tout, des Insectes autres que les précédents firent une courte tentative vers les fleurs sous verre, savoir : un *Bombus terrestris* qui effectua un crochet au passage en se rendant à des végétaux situés plus loin, deux petits *Halictus malachurus* et deux petits Insectes indéterminés qui voletèrent un instant devant les vitres.

Or, que serait-il arrivé si, expérimentateur maladroit et observateur superficiel, j'avais placé, dès l'abord, ce récipient contenant des fleurs entre les pieds de Dahlias artificiellement défleuris, là où fut installé au contraire le récipient à feuillage? J'aurais naïvement interprété les

vingt-quatre vols vers le récipient ou autour de lui comme autant de preuves d'une action attractive intense produite par les couleurs.

Deuxième méthode.

Elle consiste, ainsi que je le disais plus haut, à masquer les fleurs visitées, tandis qu'un récipient à feuillage est mis tout près.

Deux expériences remarquablement démonstratives ont été effectuées de cette façon.

EXPÉRIENCE VI sur la *Digitalis lutea* L. 20 juin 1906, de 10 à 11 heures, temps beau, très chaud.

Un beau groupe de Digitales jaunes porte de trente à trente-cinq grappes épanouies, soit près de deux cents fleurs, dans lesquelles pénètrent assidûment des *Anthidium manicatum* L., beaux Hyménoptères à mouvements très vifs. Les visites ayant lieu depuis plusieurs jours, ces Insectes ont acquis la notion d'un emplacement déterminé (1).

Un récipient en verre contenant du feuillage de Pervenche (*Vinca major*) est placé immédiatement contre le groupe des Digitales et à la hauteur de leurs inflorescences, puis, à 2 mètres de là, en plein soleil, est installé un second récipient identique, mais renfermant quatre grappes de Digitales jaunes bien visibles.

La disposition des lieux m'oblige, malheureusement, à mettre ce

(1) L'*Anthidium manicatum*, comme l'Abeille domestique, manifeste en général une grande constance, c'est-à-dire qu'on le voit pendant des journées entières et souvent durant une série de jours, limiter son activité aux fleurs d'une seule espèce végétale. Consulter mon travail : *Observations sur le phénomène de la constance chez quelques Hyménoptères*. (ANNALES DE LA SOCIÉTÉ ENTOMOLOGIQUE DE BELGIQUE, t. XLV, p. 56, 1901.)

deuxième récipient dans le voisinage d'une grande plante fleurie de *Spiraea* (*Astilbe*) *Aruncus* attirant, chacun le sait, beaucoup d'Insectes Hyménoptères, Diptères et Coléoptères. Il y avait là une cause perturbatrice que je ne pouvais éviter.

Les deux récipients étant placés, je couvre *tout le groupe* de Digitales d'une très grande feuille de papier d'emballage brun dont la teinte est à peu près celle du sol. Les fleurs sont ainsi absolument cachées, mais, détail qui ne manque pas d'intérêt, ainsi qu'on le verra plus loin, un intervalle d'une vingtaine de centimètres existe entre les bords du papier et le terrain, de sorte que des Insectes bons chercheurs pourront finir par trouver les fleurs en s'insinuant par cette voie.

Voici les faits observés :

a. Première arrivée d'un *Anthidium*. L'animal ne trouvant plus les fleurs de Digitales, tourne autour du récipient à feuillage, puis décrivant des courbes exploratrices horizontales d'amplitude croissante, découvre *seulement alors* le récipient à fleurs autour duquel il tourne un instant ;

b. Deuxième arrivée d'un individu ; il va, comme le précédent, au récipient à feuillage, mais, tout en cherchant, vole sous le bord du papier et trouve les fleurs cachées ;

c. Troisième arrivée ; exactement même succession de faits ;

d. Quatrième arrivée ; l'Insecte va d'abord au récipient à feuillage, puis comme le tout premier individu, décrivant des courbes croissantes, arrive au récipient à fleurs et tourne un instant autour ;

e. Cinquième arrivée ; l'*Anthidium* cherche au vol au-dessus du papier, tourne ensuite un instant autour du récipient à fleurs, puis revient voler au-dessus du papier ;

f. Sixième arrivée ; l'Insecte trouve directement le chemin pour s'insinuer sous le papier et aller ainsi aux Digitales ;

g. Septième arrivée ; mêmes faits ;

h. Huitième arrivée ; l'animal décrit quelques courbes au-dessus du papier, puis passe dessous.

A partir de ce moment, qui répond à la première demi-heure, les *Anthidium*, constatant peut-être que les fleurs de *Digitales* situées sous le papier sont d'un accès trop difficile, ne reviennent plus, et cependant le récipient contenant quatre belles grappes bien visibles et, en apparence, très attractives est toujours à sa place, mais inutilement (1).

J'attends quelque temps, puis j'enlève la feuille de papier. Les *Digitales* sont à peine découvertes depuis dix minutes que les visites normales des *Anthidium* à ces fleurs libres reprennent.

On remarquera que, dans cette expérience intéressante, *jamais aucun Anthidium n'a commencé par aller au récipient contenant des fleurs* ; toujours ils ont débuté par aller au-dessus du papier ou autour du récipient à feuillage ; c'est-à-dire à l'emplacement qui leur était habituel. On remarquera aussi la facilité avec laquelle ils ont découvert les *Digitales* sous le papier.

EXPÉRIENCE IX sur *Althaea rosea* Cav. 29 juillet 1906, de 11 heures à midi, temps beau, très chaud.

Deux pieds vigoureux d'*Althaea rosea* simple (vulgairement Rose trémière), en plein soleil et exposés au midi, portent ensemble dix-huit fleurs épanouies d'un rouge pourpre, activement visitées depuis plusieurs jours par des Hyménoptères : *Apis mellifica*, *Megachile ericetorum*, *Bombus terrestris* et *B. muscorum*.

Immédiatement à côté de ces plantes et à la hauteur de leurs fleurs, j'installe un récipient en verre contenant du feuillage vert (jeunes

(1) Pendant l'expérience, le récipient à fleurs placé, ainsi que je l'ai fait remarquer, près d'une *Spiraea Aruncus*, a inévitablement reçu les visites de quelques tout petits Hyménoptères fréquentant cette plante et qui ont volé devant les vitres. Le plus grand nombre d'entre eux n'y a cependant fait aucune attention.

pousses d'Abricotier); puis, le récipient étant placé, j'enveloppe tout l'ensemble des sommités fleuries d'une très grande feuille de papier d'emballage, d'un brun terne, formant comme le montre la figure 2, un vaste cornet, dont la partie inférieure offre un large orifice et le sommet un orifice plus étroit.

Malgré ces ouvertures, les fleurs sont absolument cachées à la vue, quelle que soit la position de l'observateur. Les Insectes qui voleraient, par exemple, au-dessus de l'orifice supérieur ne peuvent rien voir non plus, par suite de l'obscurité qui règne dans le cornet de papier.

Ces apprêts, qui ne durèrent que quelques minutes, avaient naturellement éloigné les animaux. Cependant leur retour n'a pas tardé. Non seulement ils sont revenus chercher après leurs fleurs de prédilection, mais leurs visites se sont succédé pendant toute l'heure d'observation.

Les faits présentés par ces divers Hyménoptères peuvent se résumer comme suit :

a. Insectes cherchant et voletant contre les parois de verre du récipient à feuillage pour pénétrer dans celui-ci :

<i>Apis mellifica</i>	4 fois, dont une avec obstination.
<i>Megachile ericetorum</i> . .	1 —

5 fois

b. Insectes cherchant et allant tourner autour du récipient à feuillage :

<i>Apis mellifica</i>	11 fois
<i>Bombus</i> divers	7 —
<i>Megachile</i>	1 —

19 fois



$$\frac{1}{20}$$

Figure 12, réduite au vingtième de la grandeur naturelle. — Plantes d'*Althaea rosea* dont les grappes fleuries sont cachées par une grande feuille de papier. A droite, récipient en verre ne contenant que du feuillage.

c. Insectes cherchant au vol autour de l'enveloppe de papier et finissant par trouver un des orifices, s'insinuant jusqu'aux fleurs :

<i>Apis mellifica</i>	1 fois, par-dessus
<i>Idem</i>	2 — par-dessous
	3 fois

d. Insectes se bornant à chercher au vol autour de l'enveloppe de papier :

<i>Apis mellifica</i>	3 fois
<i>Idem</i>	2 — obstinément à l'orifice inférieur, mais sans pénétrer.
<i>Megachile</i>	4 fois
<i>Bombus divers</i>	6 —
	12 fois

L'heure d'observation étant écoulée, j'enlève l'enveloppe de papier, et les visites aux fleurs d'*Althaea* libres reprennent avec activité.

En somme, dans cette expérience encore plus démonstrative que celle effectuée avec des *Digitales* jaunes, 39 fois, en une heure, des Hyménoptères sont revenus chercher à une place qui leur était habituelle, finissant, dans certains cas, par trouver les fleurs cachées. Dans ces 39 retours, 24 fois ils se sont adressés au récipient en verre ne contenant que des feuilles et 5 fois avec intention manifeste d'y pénétrer.

Si le récipient avait contenu des fleurs au lieu de feuillage, on voit quelles conclusions fausses auraient été déduites de cet essai.

§ 8. — Remarques finales.

Il découle donc de l'ensemble des expériences relatées dans cette notice que les observateurs qui décrivirent d'assez nombreuses visites d'Insectes, d'Abeilles surtout, à des cloches de verre recouvrant des fleurs assistèrent bien réellement à ces faits.

Mais il découle aussi de mes expériences que la conclusion que ces observateurs crurent pouvoir tirer du phénomène, savoir : *une attraction intense déterminée par la couleur*, est très probablement erronée, les vols d'Insectes vers les parois des récipients pouvant, presque toujours, s'expliquer, ainsi que je l'ai démontré, par des conditions expérimentales défectueuses.

Parmi les critiques que soulèvera ce travail, il en est une très sérieuse et que je ne veux pas laisser formuler par d'autres.

Je viens de prouver à nouveau que chez les Insectes et principalement chez les Hyménoptères Apiaires, le souvenir d'un emplacement où ces animaux trouvaient soit du nectar, soit du pollen, suffit pour les amener à chercher autour de tout objet mis à la place de fleurs supprimées ou masquées.

Or, j'ai effectué en 1895 et 1896, aux débuts de ma longue série de recherches sur les rapports entre les Insectes et les fleurs, des expériences que l'on n'a certainement pas oubliées et dans lesquelles je constatais de multiples visites d'Insectes à des fleurs dont toutes les parties colorées étaient cachées par du feuillage. L'objection que les résultats de ces expériences anciennes étaient précisément et exclusivement dus au souvenir de l'emplacement se présente immédiatement à l'esprit.

Je reconnais bien volontiers que cette objection frappe juste pour certaines des expériences en question. Ainsi elle est très vraisemblablement applicable à celles qui consistèrent à envelopper de feuilles de Rhubarbe une ombelle ou l'ensemble des inflorescences d'une grande Ombellifère (*Heracleum*) (1). Mais il en est d'autres où le souvenir d'une place habituelle n'explique pas tout; je fais allusion aux essais variés sur des capitules de Dahlias simples masqués par des folioles de vigne vierge (2).

Si l'on en croyait Auguste Forel (3), qui critiqua mes expériences sur les Dahlias d'une façon impitoyable et malheureusement aussi avec une hâte qui lui fit oublier des choses essentielles et m'attribuer gratuitement des opinions que je n'ai pas formulées, non seulement la totalité des faits que j'observai en 1895 trouvent leur explication dans l'habitude prise par des Abeilles et des Bourdons de visiter les capitules de Dahlias à un endroit déterminé, mais les conclusions que j'en tirai quant au peu d'effet attractif des couleurs des fleurons périphériques des Composées n'ont aucune valeur.

Je ne veux pas relever ici une à une toutes les inexactitudes de mon contradicteur. Je me bornerai à quelques

(1) PLATEAU, *Comment les fleurs attirent les Insectes*, 2^e partie, p. 530. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, 3^e sér., t. XXXII, n^o 11 [novembre 1896].)

(2) Id., *ibid.*, 1^{re} partie, pp. 477 et suiv. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, 3^e sér., t. XXX, n^o 11 [novembre 1895].)

(3) FOREL, *Critique des expériences faites dès 1887 avec quelques nouvelles expériences*, 3^e partie, pp. 37 et suiv. (RIVISTA DI BIOLOGIA GENERALE, vol. III, n^{os} 1-2, Como, 1901.)

points indispensables pour mettre les choses dans leur véritable jour :

1° Les actes que j'ai constatés ont été posés non par des Hyménoptères Apiaires seulement, *mais par de nombreux Lépidoptères diurnes* (1).

2° Je n'ai pas traité de plaisanterie l'objection que tous les Insectes allant aux Dahlias masqués le faisaient parce qu'ils étaient accoutumés à trouver des fleurs à cette place. En effet, *j'ai suggéré moi-même* que l'objection aurait une certaine valeur pour les Hyménoptères (Bourdons); je n'ai appliqué le mot « plaisanterie » qu'à l'idée de supposer la même mémoire chez les Lépidoptères diurnes (2).

3° Forel tire argument de ce que mes Dahlias n'étant masqués par des folioles de vigne vierge que sur une de leurs faces, les Insectes en volant dans le massif devaient voir la face opposée, et il oublie encore une fois que non seulement je l'ai dit, mais que mon attention s'étant portée sur ce détail important, je pus m'assurer que cette visibilité de la face postérieure n'avait guère d'influence. Voici, du reste, le passage de ma notice : « La forme et la couleur des fleurs ne doivent jouer qu'un rôle bien effacé dans l'attraction, si toutefois elles ont un rôle à cet égard, puisqu'en tournant autour des plantes, *les Insectes pouvaient voir évidemment les diverses inflorescences par leur face postérieure. Là la forme radiée, la couleur rouge ou rose des fleurons ligulés étaient nettement apparentes.* (Est-ce assez explicite?) Or, ce ne fut que bien rarement qu'un Insecte attaqua un capitule par cette face. J'ai vu le fait se passer, *mais un bien petit nombre de fois, trois ou quatre au plus (sur septante visites).* En outre, la chose n'eut lieu que pour une ou deux inflorescences spéciales (sur trente-sept

(1) PLATEAU, *Comment les fleurs...* etc. (OP. CIT., 1^{re} partie, pp. 479 et suiv.)

(2) ID., *Ibid.*, p. 484.

capitules masqués¹⁾, qui probablement, par suite d'un état de maturité exceptionnel, émettaient des émanations particulièrement du goût des Insectes. Les trente-cinq autres capitules masqués, même ceux qui, inclinés par le poids additionnel des folioles et des épingles, montraient un peu trop l'envers, ne furent pas visités ainsi par la face postérieure (1). »

4^o Forel rappelle un « fait très caractéristique, c'est la rapidité avec laquelle une Abeille se met à imiter ce qu'elle voit faire par un certain nombre d'autres ». Cela est vrai pour les Abeilles, mais est-il possible d'attribuer la même tendance à l'imitation à des Vanesses et à des Piérides?

5^o Suivant Forel, je n'aurais pas tenu compte de la manière d'agir des Insectes *au commencement* des expériences. « Or, dit-il, c'est celle-là seule qui permet de conclure sur la vue seule, indépendamment de la mémoire. » L'auteur se trompe une fois de plus; j'ai toujours observé dès l'instant exact où les capitules étaient masqués, et c'est précisément la façon décidée dont les animaux se portaient tout de suite vers les fleurs habillées de feuillage qui me donna la conviction qu'un autre sens que la vue était utilisé par eux en ce moment.

Je n'en dirai pas davantage, ce qui précède suffit pour édifier le lecteur.

Si le phénomène extrêmement intéressant du vol de nombreux Insectes vers des inflorescences de Dahlias masquées dont ils finissent souvent par trouver les fleurons centraux en s'insinuant sous la couverture de feuilles, peut s'expliquer en partie, chez les Hyménoptères, par la mémoire, il n'en restera pas moins acquis pour ceux qui se donneront la peine de relire tout

(1) PLATEAU, *ibid.*, p. 485.

mon ancien texte avec soin et de faire attention à la description des allures des Insectes, que les fleurons périphériques colorés des inflorescences de Composées n'ont pas le rôle vexillaire qui leur a été attribué.

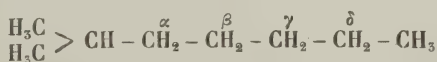
C'est justement à cause de cela que mes expériences sur les Dahlias eurent, à la fois, les honneurs d'une publicité à laquelle je ne m'étais guère attendu et d'innombrables critiques de la part de ceux dont elles contrariaient les idées enracinées.

—

Sur divers alcools secondaires en C₇ et en C₈ ;
par Joseph Muset, docteur en sciences.

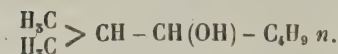
A. — ALCOOLS EN C₈.

A l'octane dichotomique



correspondent théoriquement quatre alcools secondaires isomères.

Je me suis proposé, à l'invitation de M. le professeur Louis Henry, de préparer et d'étudier les deux premiers termes de cette série, les alcools α et β ou l'isopropyl-butyl-carbinol et l'isobutyl-propyl-carbinol.

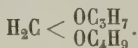
1. *Isopropyl-butyl-carbinol*

Ce corps résulte de la réaction de l'aldéhyde isobutyrique sur le butyl-bromure de magnésium (*), selon la méthode de Grignard. Je crois inutile de m'arrêter à décrire la marche et les diverses phases de cette préparation.

Je tiens toutefois à noter que la distillation du produit alcoolique formé le sépare en deux parties : l'une bouillant à 108° et l'autre à 153°-154°, sous la pression ordinaire.

La portion bouillant à 108° est constituée par de l'alcool isobutylique provenant de la réduction d'une partie de l'aldéhyde employée (**). Celle bouillant plus

(*) L'alcool butylique primaire $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{OH})$ que j'ai employé venait de la réaction du poly-oxy-méthylène $(\text{H}_2\text{C} = \text{O})_n$, en présence d'un peu de ZnCl_2 , sur le propyl-bromure de magnésium dans l'éther; j'ai constaté qu'il se forme dans cette opération une quantité qui n'est pas à négliger d'un liquide bouillant vers 175°. Le méthylal bi-propylique normal bouillant à 137° et le méthylal bi-isobutylique bouillant à 167°, j'estime que ce composé, qui est évidemment un méthylal, est vraisemblablement le *méthylal mixte propyle-butylique* normal



(**) Voici encore quelques indications numériques qui confirment la nature de ce composé :

Sa cryoscopie dans l'acide acétique a conduit à 73.6 pour son poids moléculaire, alors que la formule correspond à 74.

Sa densité de vapeur déterminée par la méthode de V. Mayer est 3.89, la densité calculée étant 4.08. Avec le chlorure d'acétyle, il fournit un acétate bouillant à 116° sous la pression ordinaire; c'est le point d'ébullition de l'acétate d'isobutyle.

haut est l'alcool cherché, l'isopropyl-butyl-carbinol $(\text{H}_3\text{C})_2 - \text{CH} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{C}_4\text{H}_9$.

On y a trouvé les quantités suivantes de carbone et d'hydrogène :

	Trouvé.	Calculé.
C %	73.73	73.84
H %	13.86	13.84

Son poids moléculaire, déterminé cryoscopiquement dans l'acide acétique, est 129. La formule correspond à 130.

Déterminée par la méthode de V. Mayer, sa densité de vapeur est 4.01 ; sa densité calculée est 4.49.

Sa densité à l'état liquide étant à 20° égale à 0.825 et son indice de réfraction pour la raie jaune du sodium 1.42041, je lui ai trouvé pour pouvoir réfringent moléculaire 40.22, alors que le calcul conduit à 40.45.

L'*isopropyl-butyl-carbinol* constitue un liquide incolore, moins mobile que l'eau, d'une agréable odeur, d'une saveur brûlante.

Il est insoluble dans l'eau, qu'il surnage, mais soluble dans l'alcool, l'éther, etc.

Avec le chlorure d'acétyle, il fournit, de la manière ordinaire, un *acétate* $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}) - \text{C}_4\text{H}_9$.

Celui-ci constitue un liquide incolore, mobile, d'une agréable odeur, d'une saveur amère.

Sa densité à 20° est 0.875. Il bout, sous la pression de 760 millimètres, à 172°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de V. Mayer, est 5.7 ; la densité calculée est 5.9.

Sa cryoscopie dans l'acide acétique a fourni pour poids moléculaire 169.9, alors que la formule correspond à 172.

Son indice de réfraction pour la raie du sodium est égal à 1.41664, ce qui conduit à 49.41 pour le pouvoir réfringent moléculaire, alors que théoriquement il doit être 49.82.

Le dosage de l'acide acétique correspondant à cet éther m'a conduit à 34.9 %, alors que la formule correspond à 34.89 % (*).

Les alcools secondaires renfermant le complexe $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_5\text{C} \end{smallmatrix} > \text{CH} - \text{CH}(\text{OH}) -$ se transforment, comme l'on sait, à l'aide de leurs éthers haloïdes $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_5\text{C} \end{smallmatrix} > \text{CH} - \text{CHX} -$ soumis à l'action de la chaleur, dans les dérivés *tertiaires* correspondants $\begin{smallmatrix} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_5\text{C} \end{smallmatrix} > \text{CX} - \text{CH}_2 -$.

Il était à prévoir que les dérivés haloïdes de l'isopropyl-butyl-carbinol subiraient la même modification isomérique.

A cet effet, j'ai transformé une certaine quantité de cet alcool en son *iodure* $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CHI} - \text{C}_4\text{H}_9$ au moyen du phosphore rouge et de l'iode, selon la méthode ordinaire.

Soumis à l'action de la chaleur, cet iodure bout entre 160° et 175°. Après avoir été distillé, il a été chauffé, au sein de l'eau, avec de l'hydroxyde plombique fraîchement précipité. La distillation de ce liquide m'a fourni un nouvel alcool, bouillant non à 153°-154°, comme l'alcool

(*) 0gr1556 de cet éther ont été chauffés en tube scellé avec une solution de potasse caustique dans l'alcool. Le liquide étendu d'eau a été distillé avec quelque peu d'acide sulfurique, et dans le distillat, j'ai déterminé par titration la quantité d'acide acétique.

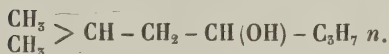
primitif, mais bien à 162°, sous la pression ordinaire. Or, c'est le point d'ébullition qu'assigne M. Masson au diméthyl-amyl-carbinol $(\text{CH}_3)_2 - \text{C}(\text{OH}) - \text{C}_5\text{H}_{11}$ (*).

J'ai cru devoir refaire synthétiquement cet alcool tertiaire par la réaction du *caproate d'éthyle* normal sur le méthyl-iodure de magnésium $\text{H}_3\text{C} - \text{Mg} - \text{I}$ et j'ai constaté qu'il bout réellement à cette température, 161°-162°.

L'isomérisation de l'alcool secondaire en alcool tertiaire s'était donc réalisée par la caléfaction de son éther iodhydrique.

Je reviendrai plus loin sur ce fait remarquable.

2. Propyl-isobutyl-carbinol



Cet alcool résulte de la réaction de l'aldéhyde isovalérique $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ sur le propyl-bromure de magnésium $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Mg} . \text{Br}$ (**).

Comme dans la réaction précédente, il s'est formé, cette fois encore, deux composés alcooliques, l'un bouil-

(*) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 483, année 1901.

(**) J'ai fait le bromure de propyle primaire $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$ de diverses façons : a) en soumettant à la distillation un mélange d'alcool propylique, de bromure de potassium et d'acide sulfurique. Le rendement est d'environ 75 %; b) en chauffant au bain d'eau, dans une ampoule scellée, de l'alcool $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{OH}$, saturé, à froid, de HBr gazeux; c) en distillant, avec précaution, de l'alcool $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{OH}$ dans lequel on fait arriver du gaz HBr . Dans ces deux derniers cas, le rendement est intégral.

lant à 132° et l'autre à 160° sous la pression ordinaire.

Le premier de ces alcools, éb. 132°, n'est autre que l'alcool amylique ordinaire produit de l'hydrogénation d'une partie de l'aldéhyde employée (*). Le second est le propyl-isobutyl-carbinol $C_3H_7-CH(OH)-C_4H_9$ *iso* (**).

La combustion de ce composé a conduit au résultat suivant :

	Trouvé.	Calculé.
C %	73.56	73.84
H %	13.91	13.84

Cet alcool est en tous points extérieurement analogue au précédent. C'est aussi un liquide incolore, quelque peu épais, d'une odeur agréable et d'une saveur brûlante.

Sa densité à 20° est 0.8207 et son indice de réfraction 1.42031; son pouvoir réfringent moléculaire a été trouvé 40.11; le calcul conduit à 40.45 pour la formule.

Il bout à 160° sous la pression ordinaire, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

La densité de celle-ci, déterminée par la méthode de V. Mayer, est 4.51; la densité calculée est 4.49.

(*) Je lui ai trouvé par la cryoscopie dans l'acide acétique 87 et 87.8 pour poids moléculaire; la formule correspond à 88. Son acétate a bouilli à 140° et a pour densité, à 20°, 0.873. Il n'y a donc aucun doute à avoir sur la nature de ce produit accessoire.

(**) Son homologue supérieur en C_9 , le butyl-isobutyl-carbinol $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH-CH_2-CH(OH)-C_4H_9$ *n.*, qu'a fait connaître récemment M. Malengreau, bout à 184°.

Sa cryoscopie dans l'acide acétique a amené pour poids moléculaire 129.4 et 130.4, alors que la formule correspond à 130.

L'*acétate* de cet alcool, $C_3H_7 - CH(OCO - CH_3) - C_4H_9$ *iso*, obtenu par l'action du chlorure d'acétyle, constitue un liquide incolore, agréablement odorant, d'une densité de 0.880 à 18°, bouillant à 178°, sous la pression de 768 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur. Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de V. Mayer, est 5.6, la densité calculée étant 5.9.

Je lui ai trouvé par la cryoscopie dans l'acide acétique 170, alors que la formule correspond à 172, pour poids moléculaire.

Son indice de réfraction étant 1.41554, je lui ai trouvé pour pouvoir réfringent moléculaire 49.62, alors que le calcul conduit à 49.82.

La détermination de l'acide acétique correspondant à cet acétate, par la méthode indiquée plus haut, m'a fourni, comme moyenne de deux déterminations satisfaisantes, 54.16, alors que la formule de ce composé correspond à 54.89.

B. — ALCOOL EN C_7 ...

Dans la série des alcools secondaires homologues de la formule générale $(CH_3)_2 - CH - CH(OH) - (CH_2)_n - CH_3$, il manque un terme, celui en C_7 : le propyl-isopropylcarbinol $(CH_3)_2 - CH - CH(OH) - C_3H_7$.

On verra plus loin pour quel motif il était nécessaire de l'appeler à l'existence.

Je l'ai obtenu par la réaction de l'aldéhyde isobutyrique sur le propyl-bromure de magnésium normal

C_3H_7MgBr . Sa combustion a fourni les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C %	72.30	72.41
H %	14.02	13.79

Le propyl-isopropyl-carbinol $C_3H_7 - HCOH - C_3H_7$ est, comme tous les composés de cette sorte, un liquide incolore, faiblement épais, d'une agréable odeur, d'une saveur amère, brûlante.

Il est insoluble dans l'eau, qu'il surnage. Sa densité à 17° est 0.821.

Il bout à 141° - 142° sous la pression de 765 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur (*).

Sa densité de vapeur trouvée à l'aide de la méthode de V. Mayer est 3.95, la densité calculée étant 4.00.

Son indice de réfraction étant 1.41495, je lui ai trouvé pour pouvoir réfringent moléculaire 55.57, alors que la formule correspond à 55.85.

A l'aide du chlorure d'acétyle, j'ai fait l'*acétate* de cet alcool : $n C_3H_7 - CH(C_2H_3O_2) - H_3H_7$ *iso*. Cet *acétate* constitue un liquide incolore, d'odeur agréable, ayant pour densité à 20° 0.877 et bouillant sous la pression de

(*) Le dipropyl- et le diisopropyl-carbinol sont déjà connus

$CH_3 - (CH_2)_3 - CHOH - (CH_2)_3 - CH_3$	Éb. 154° - 155°
$(H_3C)_2 - CH - CHOH - CH - (CH_3)_2$	Éb. 131° - 132°

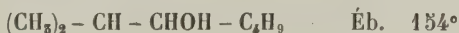
On voit que le composé mixte propyl-isopropyl-carbinol :

$(CH_3)_2 - CH - CHOH - (CH_2)_2 - CH_3$	Éb. 141° - 142°
--	-------------------------------

a un point d'ébullition qui est sensiblement la moyenne entre les points d'ébullition des deux alcools simples correspondants.

765 millimètres à 162°-163°. Par la méthode renseignée plus haut, j'ai trouvé que la molécule de cet alcool correspond à 37.72 % d'acide acétique, alors que la formule correspond à 37.97 % de ce composé.

Je ne fais aucun doute de croire que cet alcool en C₇, de même que son homologue supérieur en C₈, l'isopropyl-butyl-carbinol



ne se transforme, par l'isomérisation de ses éthers haloïdes, sous l'action de la chaleur, en son isomère *tertiaire*, le diméthyl-butyl-carbinol $(\text{CH}_3)_2 - \text{C}(\text{OH}) - \text{C}_4\text{H}_9$. Le temps m'a manqué pour faire cette constatation expérimentale.

M. le professeur Louis Henry a eu l'obligeance de faire préparer cet alcool tertiaire en C₇ par M. A. Dewael, son assistant.

Ce corps provient de la réaction du valérate normal d'éthyle $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ sur le méthyl-bromure de magnésium.

Ce composé sera étudié plus tard dans un travail spécial. Ce que je puis dire en ce moment, c'est que cet alcool, qui est extérieurement analogue à tous les composés de cette sorte, bout à 141°-142° sous la pression de 755 millimètres et que, à la façon des alcools tertiaires, sous l'action du chlorure d'acétyle (réaction dont M. le professeur L. Henry a fait ressortir l'importance), il fournit non pas son acétate, comme son isomère secondaire, mais son éther chlorhydrique qui bout vers 130°-135° en se décomposant partiellement avec dégagement d'acide chlorhydrique.

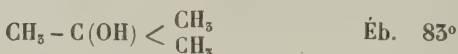
Ces deux alcools également volatils se comportent aussi fort différemment sous l'action du brome (*).

a) Introduit dans l'alcool secondaire $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CHOH} - \text{C}_5\text{H}_7$, le brome s'y décolore immédiatement; il y a un notable échauffement, mais pas de dégagement de gaz HBr ;

b) Mais le brome se dissout à froid dans l'alcool tertiaire $(\text{CH}_3)_2 - \text{C}(\text{OH}) - \text{C}_4\text{H}_9$; pour amener la décoloration de la masse liquide, il faut chauffer.

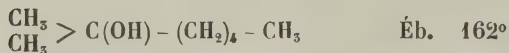
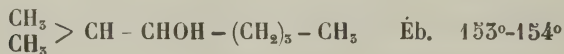
On est habitué à voir les alcools tertiaires plus volatils que leurs isomères secondaires.

A l'étage C_4 , où des isomères de cette sorte existent pour la première fois, la différence est assez notable.



Or j'ai constaté plus haut, dans les alcools *octo-carbonés*, une différence d'ordre inverse.

L'isopropyl-butyl-carbinol, susceptible de se transformer, par l'isomérisation de son iodure, en diméthyl-amy-carbinol, est notablement plus volatil que celui-ci.



(*) Voir le mémoire de M. L. HENRY : *Du brome comme réactif différentiel des alcools aliphatiques, secondaires et tertiaires isomères*. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE [Classe des sciences], 1906, p. 424.)

Ce fait, auquel on n'est pas habitué, a eu de la peine à être accepté par M. le professeur L. Henry,} et c'est grâce aux constatations de volatilité qu'il a fait déterminer dans les séries des alcools homologues secondaires et tertiaires isomères dichotomiques, que ce fait a perdu son caractère d'irrégularité (*).

Voici les faits :

Alcools secondaires.

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$	Éb. 112°	} 15°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Éb. 127°	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$	Éb. 141°	} 14°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	Éb. 154°	

Alcools tertiaires $(\text{CH}_3)_2 - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$.

$(\text{CH}_3)_2 - \text{C} - (\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Éb. 102°	} 20°
$(\text{CH}_3)_2 - \text{C} - (\text{OH}) - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$	Éb. 122°	
$(\text{CH}_3)_2 - \text{C} - (\text{OH}) - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	Éb. 142°	} 20°
$(\text{CH}_3)_2 - \text{C} - (\text{OH}) - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$	Éb. 162°	

(*) Voir la notice de M. L. HENRY sur les *Alcools secondaires de l'octane dichotomique* $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$. (COMPTES RENDUS, t. CXLIII, p. 102 [1906].)

On voit que dans chacune de ces séries les choses se passent régulièrement quant à la volatilité.

Mais les rapports de volatilité entre le dérivé secondaire et le dérivé tertiaire isomères se modifient profondément à mesure que l'on s'élève dans l'échelle de carburation.

C₅

$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$	Éb. 112°	} - 10°
$(\text{CH}_3)_3 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Éb. 102°	

C₆

$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Éb. 127°	} - 4°
$(\text{CH}_3)_3 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Éb. 123°	

C₇

$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$	Éb. 141°-142°	} ± 0°
$(\text{CH}_3)_3 - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	Éb. 141°-142°	

C₈

$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CHOH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3$	Éb. 154°	} + 8°
$(\text{CH}_3)_3 - \text{C}(\text{OH}) - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$	Éb. 162°	

A partir des composés penta-carbonés, les différences de volatilité entre l'alcool secondaire et le tertiaire isomères diminuent; dans les composés à 7 atomes de carbone, la différence est sensiblement nulle, et, plus haut, dans les composés *octo*-carbonés qui m'ont occupé, elle a changé de signe : l'alcool secondaire est plus volatil que son correspondant tertiaire.

APPENDICE.

J'ai eu à ma disposition une certaine quantité de diméthyl-amy-l-carbinol $(\text{CH}_3)_2 - \text{C}(\text{HO}) - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$, éb. 162° , provenant, soit de la réaction de l'éther caproïque normal $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ sur le méthyl-iodure de magnésium, soit de l'isomérisation de l'isopropyl-butyl-carbinol $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{C}_4\text{H}_9$.

L'analyse qui en a été faite a fourni les chiffres suivants :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
C % . . .	73.64	73.70	73.84
H % . . .	14.05	13.91	13.84

Sa densité à 20° est 0.819.

Son indice de réfraction étant 1.43031, déterminé dans l'appareil de Pulfrich, j'ai trouvé pour son pouvoir réfringent moléculaire 41.05, alors que la formule correspond à 40.43.

Pour son poids moléculaire, déterminé cryoscopiquement dans l'acide acétique, j'ai trouvé 128 et 129.6, alors que théoriquement ce doit être 130.

Soumis à l'action du chlorure d'acétyle, cet alcool tertiaire se transforme, non pas en son *acétate*, comme son isomère secondaire, l'isopropyl-butyl-carbinol $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{C}_4\text{H}_9$, mais en son chlorure $(\text{CH}_3)_2 - \text{CCl} - \text{C}_5\text{H}_{11}$.

J'ai trouvé dans celui-ci, après l'avoir soigneusement desséché d'abord à l'aide de CaCl_2 , puis de P_2O_5 , mais avant toute distillation, 25.74 % de chlore, alors que la formule en demande 23.9 %.

Ce chlorure constitue un liquide incolore, mobile, fortement odorant, insoluble dans l'eau et plus léger qu'elle. Soumis à la distillation sous la pression ordinaire, il passe, en perdant de l'acide chlorhydrique, entre 140° et 150° . Ce liquide est un mélange du produit primitif et de l'hydrocarbure C_8H_{16} que je vais décrire.

J'y ai trouvé seulement 13.7 et 13.5 % de chlore, au lieu de 23.9, chiffre correspondant au chlorure pur.

Distillé sur de la potasse caustique pulvérulente, sèche, ce chlorure tertiaire $(CH_3)_2 - CCl - C_5H_{11} n$, comme tel ou après distillation préalable, perd une molécule d'acide chlorhydrique et se transforme intégralement en un hydrocarbure non saturé en C_8 , un octylène C_8H_{16} .

La combustion de cet octylène m'a fourni les chiffres suivants :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
C % . . .	85.6	85.65	85.71
H % . . .	14.9	14.75	14.29

Cet octylène constitue un liquide incolore, très mobile, faiblement odorant.

Plus léger que l'eau, qu'il surnage, il a pour densité à 20° , 0.816.

Il bout sous la pression de 755 millimètres à 123° - 125° , toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Déterminée selon la méthode de V. Mayer, sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3.85; la densité calculée est 3.87.

Cet hydrocarbure brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse. Il s'ajoute vivement au brome en formant un bibromure liquide plus dense que l'eau.

Considérant son origine, on peut attribuer à cet octylène la structure exprimée par la formule



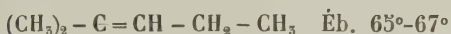
qui en fait le diméthyl-butyl-éthylène.

Deux homologues moins carbonés de cet octylène sont déjà connus, à savoir :

En C_5 , le triméthyl-éthylène



En C_6 , le diméthyl-éthyl-éthylène



} 30°

On peut prévoir que le terme en C_7 , le diméthyl-propyl-éthylène $(\text{CH}_3)_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{C}_3\text{H}_7$, qui manque aujourd'hui pour atteindre, dans cette série, au présent octylène, bouillira vers $95^\circ - 96^\circ$.

Je remplis un agréable devoir, en terminant ce mémoire, en exprimant tous mes remerciements, particulièrement à M. le professeur Louis Henry et aussi à M. le professeur Paul Henry, pour la bienveillance constante qu'ils m'ont témoignée au cours de ces recherches et les conseils utiles qu'ils m'ont donnés.

Louvain, le 12 novembre 1906.

Sur l'éthyl-h-exylcarbinol normal

par Adhémar Gérard, docteur en sciences.

Cet alcool représente le second terme — ou le dérivé β — de la série des quatre alcools secondaires isomères $\text{CH}(\text{OH})$, correspondant au nonane normal $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_4\text{H}_9$.

Ce produit n'était plus à faire. Georges Wagner l'a préparé en 1884 (*) en faisant réagir le zinc-éthyle sur l'œnanthol, $\text{C}_6\text{H}_{15} - \text{CHO}$, à la température ordinaire. La réaction s'établit lentement, puisqu'elle a nécessité un contact de deux mois. On conçoit combien ce mode de production, évidemment fort intéressant, est, sous divers rapports, désavantageux.

J'ai repris, à l'invitation de M. le professeur Louis Henry, l'étude de ce corps, que l'on peut obtenir à présent d'une manière expéditive et fort rémunératrice par la méthode de préparation des alcools secondaires fondée sur les réactions des composés magnésiens de M. Grignard.

Cette méthode peut conduire à l'éthyl-hexyl-carbinol par deux voies :

1° La réaction de l'éthyl-bromure de magnésium sur l'œnanthol ;

(*) *Jahresbericht für Chemie*, 1884, p. 1347.

2° Ou bien la réaction de l'*hexyl-bromure de magnésium* sur l'*aldéhyde propionique*.

Les composés mis en œuvre dans la première de ces réactions sont des produits commerciaux. C'était, par conséquent, la plus facile à aborder. Aussi c'est par celle-là que je commençai.

A. — *OEnanthol et éthyl-bromure de magnésium.*

Sur le magnésium submergé dans de l'éther anhydre, on fait arriver par petites portions le bromure d'éthyle, dilué aussi dans l'éther. La réaction marche régulièrement une fois qu'elle a commencé et le magnésium se dissout insensiblement dans l'éther maintenu froid et soumis à une agitation intermittente.

L'œnanthol réagit vivement sur l'éthyl-bromure de magnésium dissous dans l'éther. Aussi ne doit-on introduire la solution éthérée de l'œnanthol que par petites portions, en ayant soin d'agiter vivement la masse et de la maintenir froide, pour éviter l'accumulation du produit en un point et une réaction trop violente.

On chauffe légèrement à la fin pendant quelque temps au bain d'eau et l'on continue l'opération suivant le mode habituel.

On obtient ainsi un produit bouillant sous la pression de 745 millimètres à 184°-185°.

J'en fis l'étude au point de vue physique et chimique, détermination de la densité de vapeur par diverses méthodes, analyse centésimale, sans arriver à des chiffres pleinement satisfaisants. Le point d'ébullition constaté

ne concordait pas d'ailleurs avec celui assigné à ce corps par G. Wagner en 1884 : 194°-195°.

Alors que j'étais engagé dans cette recherche parut un fascicule du *Bulletin de la Société chimique de Paris*, où était analysé un travail d'un chimiste russe, M. Konowaloff, sur divers alcools d'origine synthétique (*). L'auteur avait réalisé la réaction que je viens de rapporter et avait constaté qu'elle fournit, en même temps que de l'éthyl-hexyl-carbinol, éb. 195°, de l'alcool œnanthylique normal et primaire.

La difficulté qui m'embarrassait était par là même écartée. L'alcool œnanthylique bouillant à 175°, le produit que j'obtenais bouillant à 185° est un mélange en proportions sensiblement égales de l'alcool secondaire en C₉ et de l'alcool primaire en C₇.

Cela étant, je jugeai inutile de persévérer dans cette voie et j'entrepris la préparation de cet alcool C₉ par la seconde des réactions synthétiques indiquées.

Cette réaction devait indubitablement me donner un résultat meilleur que la première, car s'il se formait — ce qui d'ailleurs n'était pas à prévoir — de l'alcool propylique par la réduction de l'aldéhyde, cet alcool, bouillant à 97° et étant soluble dans l'eau, serait facile à séparer de l'alcool en C₉ cherché, insoluble et bouillant vers 190°.

On va voir que l'expérience a pleinement confirmé mes prévisions.

(*) T. XXXIV, p. 256.

B. — *Aldéhyde propionique et iodure d'hexyl-magnésium*,

Je dirai d'abord que l'alcool hexylique primaire dont j'ai usé a été obtenu selon la méthode excellente de M. Bouveault par la réduction du caproate d'éthyle à l'aide du sodium et de l'alcool anhydre. Il est à ce sujet un point à noter, c'est que l'alcool doit être absolument privé d'eau. Le rendement en alcool pur, éb. 155°-160°, est au moins de 60 %.

L'acide caproïque employé venait lui-même de la fermentation butyrique (*).

La transformation de l'alcool hexylique en son iodure ne présente aucune difficulté. L'iodure d'hexyle normal bout à 95° sous la pression de 44 millimètres.

L'iodure d'hexyle attaque aisément le magnésium submergé dans l'éther, dès la température ordinaire; la réaction du propanal sur l'iodure d'hexyl-magnésium s'établit vivement et doit être conduite avec lenteur et prudence. On introduit petit à petit la solution aldéhydique étherée dans la solution magnésienne; on agite et on refroidit de temps en temps.

Après avoir abandonné la masse à elle-même pendant quelque temps, on continue l'opération d'après le mode ordinaire. Le rendement en alcool est d'environ 50 % du rendement théorique en C₉.

(*) Voir le mémoire de M. LOUIS HENRY, *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), année 1905, p. 158.

Voici les résultats de la combustion de cet alcool :

I. 0^{gr}1231 de substance ont fourni 0^{gr}3354 de CO₂ et 0^{gr}1497 de H₂O.

II. 0^{gr}1304 de substance ont fourni 0^{gr}3575 de CO₂ et 0^{gr}1635 de H₂O.

ce qui correspond en % à

	I.	II.	Calculé.
C	74.30	74.78	74.99
H	13.52	13.93	13.89

L'éthyl - hexyl - carbinol normal CH₅ - CH₂ - CH₂ - CH(OH) - C₆H₁₃ ainsi préparé constitue un liquide quelque peu épais, incolore, d'une odeur peu agréable et d'une saveur brûlante.

Il est insoluble dans l'eau, mais, comme on le prévoit, aisément soluble dans l'éther et l'alcool.

Il se congèle aisément dans un mélange de neige carbonique et d'éther en une masse cristalline, fusible à - (22°-25°).

Sa densité à 20° est 0.8150.

Son indice de réfraction, déterminé à l'aide de l'appareil de Pulfrich, est pour la raie jaune du sodium 1.42791, ce qui correspond à 45.60 pour son pouvoir réfringent moléculaire; la formule correspond à 45,05.

Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de déplacement, a été trouvée égale à 5.02.

Substance.	0 ^{gr} 0820
Volume de l'air déplacé . . .	13 ^{cc} 3
Température	11°
Pression barométrique . . .	759 ^{mm}

La densité calculée est 4.976.

Cet alcool est aisément attaqué par le chlorure d'acétyle. A 26 grammes d'alcool, on a ajouté petit à petit 15 grammes de $\text{CH}_3 - \text{COCl}$.

L'agitation du liquide détermine un dégagement régulier d'acide HCl gazeux. A la fin, on chauffe légèrement pendant quelque temps et l'on introduit le tout dans de l'eau. La couche surnageante de l'acétate formé a été agitée avec une solution de carbonate monosodique, puis desséchée à l'aide de chlorure de calcium.

Cet acétate est un liquide incolore, d'une agréable odeur.

Sa densité à 20° est 0.8321.

Il bout sous la pression de 761 millimètres à $205^\circ - 204^\circ$.

La titration de l'acide acétique renfermé dans cet éther par la soude caustique correspond à un poids moléculaire de 188.2 et 187.9, alors que la formule correspond à 186.

Je regrette que les circonstances ne m'aient pas permis de préparer les éthers haloïdes et d'autres dérivés de l'éthyl-hexyl-carbinol.

Je me fais un devoir d'adresser, en terminant cette note, tous mes remerciements à MM. les professeurs Louis Henry et Paul Henry, pour la bienveillance efficace qu'ils m'ont témoignée au cours de mes recherches.

Sur le propyl-amyl-carbinol normal

par Marcel Pexsters, docteur en sciences.

Cet alcool est le dérivé γ , de la série des quatre alcools secondaires, correspondant au nonane normal $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_4\text{H}_{10}$.

J'en ai entrepris la préparation et l'étude à l'invitation de M. le professeur Louis Henry.

On peut l'obtenir par voie synthétique, par la méthode de Grignard, en partant :

a) Soit de l'amyl-bromure de magnésium normal, par la réaction de l'aldéhyde butyrique normale $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{O}$;

b) Soit du propyl-bromure de magnésium, par la réaction de l'aldéhyde caproïque normale $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{O}$.

N'ayant pas eu à ma disposition cette aldéhyde en C_6 , j'ai mis exclusivement en œuvre la première de ces réactions.

Le bromure d'amyle normal est aisément attaqué par le magnésium, dans l'éther anhydre, à froid déjà et plus rapidement sous l'action d'un léger échauffement intermittent.

Dans la solution froide de ce composé magnésien, on fait arriver petit à petit la solution étherée de l'aldéhyde butyrique. La réaction est vive; le liquide a été maintenu à la fin pendant une heure environ à une légère ébullition.

L'opération a été continuée et achevée selon le mode habituel.

Le rendement en est relativement peu avantageux, et n'a jamais dépassé 33 %.

La combustion de ce corps m'a fourni les données suivantes :

I. 0^{gr}220 de substance ont donné 0^{gr}598 de CO₂ et 0^{gr}258 d'eau.

II. 0^{gr}205 du même produit ont donné 0^{gr}3631 de CO₂ et 0^{gr}2584 d'eau.

Ce qui correspond à :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
C % . . .	74.43	74.90	75.00
H % . . .	13.03	14.00	13.88

Le propyl-amyl-carbinol normal C₃H₇-CH(OH)-C₅H₁₁ constitue un liquide incolore, faiblement épais, d'une odeur faiblement éthérée, d'une saveur piquante légèrement amère.

Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans tous les autres dissolvants ordinaires.

Sa densité à 20° est 0.8282.

Il bout sous la pression de 760 millimètres à 192°-193°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de V. Meyer, a été trouvée égale à 4.88.

Substance	0 ^{gr} 052
Volume d'air expulsé	9 ^{cc}
Température	17°
Pression barométrique	754 ^{mm}

La densité calculée est 4.97.

Son indice de réfraction, pour la raie D du sodium, déterminé dans l'appareil de Pulfrich, est 1.41971, ce qui correspond à un pouvoir réfringent moléculaire égal à 44.820, alors que la théorie demande 45.040.

L'emploi de l'isocyanate de phényle $C_6H_5 \cdot N=CO$ pour le caractériser ne m'a pas fourni de résultats satisfaisants. Au lieu de l'uréthane $C_6H_5 \cdot NH - CO - OCH < \begin{smallmatrix} C_3H_7 \\ C_5H_{11} \end{smallmatrix}$, il s'est fait un composé fondant vers 240° qui est, selon toute vraisemblance analogique, l'urée diphénylique $OC(NHC_6H_5)_2$.

Avec le *chlorure d'acétyle*, le propyl-amyl-carbinol fournit, dans les conditions ordinaires, son acétate $\begin{smallmatrix} C_3H_7 \\ C_5H_{11} \end{smallmatrix} > CH - O - CO - CH_3$.

Celui-ci constitue un liquide incolore, d'une agréable odeur étherée, bouillant sous la pression de 767 millimètres à 199°-200°.

Sa densité à 20° est 0.8551.

La titration de l'acide acétique renfermé dans ce composé, par la soude caustique, a conduit à 32.23 %; selon la formule, une molécule de cet éther correspond à 32.25 % de cet acide.

ANNEXE.

L'alcool amylique primaire et normal dont j'ai fait usage a été obtenu par la réaction de l'acide nitreux sur l'amine correspondante



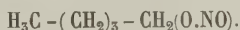
(*) Gartenmeister.

Celle-ci a été obtenue elle-même à l'aide de l'amide caproïque normale $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)$ par la méthode de Hofmann.

L'acide caproïque étant un produit de fermentation aisé à obtenir, cette méthode est aujourd'hui la plus expéditive pour arriver à ce précieux alcool en C_5 .

J'ai mis à profit une certaine quantité de cet alcool amylique pour faire, à l'invitation de M. le professeur Louis Henry, deux dérivés amyliques normaux encore inconnus jusqu'ici : le nitrite et le mercaptan.

Nitrite d'amyle normal et primaire



Ce corps s'obtient aisément, selon la méthode ordinaire, par la réaction directe de l'acide azoteux naissant sur l'alcool lui-même.

Dans une solution aqueuse de nitrite de sodium tenant l'alcool en suspension et que l'on agite, on fait arriver petit à petit de l'acide sulfurique dilué, en quantité nécessaire. L'éther nitreux formé surnage; on le dessèche à l'aide de l'azotate de calcium sec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Le nitrite d'amyle normal et primaire constitue un liquide mobile, légèrement jaunâtre, exhalant l'odeur fort caractéristique des éthers nitreux.

Sa densité à 20° est 0.8528.

Il bout à 104° sous une pression de 761 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Par la méthode de V. Meyer, je lui ai trouvé pour densité de vapeur 4.171.

Substance	0 ^{gr} 0648
Volume d'air expulsé	13 ^{cc}
Pression barométrique	764 ^{mm}
Température	18°

La densité calculée est 4.042.

Déterminé dans l'appareil de Pulfrich, son indice de réfraction est 1.58506; d'où l'on conclut pour son pouvoir réfringent moléculaire 51.85, alors que la théorie conduit à 51.18.

Ce corps est fort altérable dans les conditions ordinaires et s'acidifie à la longue.

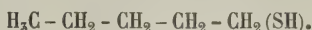
Une solution aqueuse de potasse caustique le saponifie aisément. La titration du nitrite ainsi formé par le caméléon minéral m'a permis de doser l'azote dans ce composé.

J'y ai trouvé 11.52 % d'azote, alors que sa formule correspond à 11.96 %.

Je ferai remarquer en passant la régularité avec laquelle se différencient, quant à leur volatilité respective, les éthers chlorhydriques et les éthers nitreux aux divers étages de la série de carburation.

Étages de la série de carburation pour les dérivés primaires et normaux à partir de C₄.

Éthers chlorhydriques.	Étage.	Éther nitreux.
78°	C ₄	75°
107°	C ₅	104°
133°	C ₆	130°
159°	C ₇	156°
179°	C ₈	176°

Sulfhydrate d'amylo primaire et normal*Mercaptan amylique normal et primaire.*

Ce corps résulte de la réaction du bromure d'amylo normal et primaire sur le sulfhydrate potassique KSH en solution dans l'alcool.

La réaction s'établit déjà à froid. On la complète par une légère caléfaction longtemps prolongée.

L'eau sépare de l'alcool le mercaptan formé sous forme d'une couche huileuse surnageante. On la dessèche à l'aide de CaCl_2 .

Le mercaptan amylique normal et primaire $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_2 - (\text{SH})$ constitue un liquide incolore, mobile, d'une odeur éminemment pénétrante et désagréable au plus haut point.

Il bout à 126° sous une pression de 767 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Par la méthode de V. Meyer, je lui ai trouvé pour densité de vapeur 3.518.

Substance	0gr0924
Volume d'air expulsé	24cc5
Pression barométrique	767 ^{mm}
Température	14°

La densité calculée est 3.593.

Sa densité à l'état liquide à 20° est 0.8572.

Son indice de réfraction étant 1.44366, son pouvoir réfringent moléculaire correspond à 32.15, alors que, selon la formule, ce devrait être 32.61.

Il détermine dans la solution de l'acétate de plomb

un abondant précipité jaune, absolument insoluble dans l'eau, de sel plombique $(C_5H_{11}S)_2Pb$.

De la quantité de plomb renfermée dans ce composé, j'ai déduit la quantité de soufre qui s'y trouve, et ultérieurement dans le mercaptan lui-même, à savoir : 50.12 et 50.52 %, alors que la formule correspond à 50.76 %.

Je me fais un devoir de remercier, en terminant cette notice, mes savants maîtres MM. les professeurs Louis Henry et Paul Henry, de l'Université de Louvain, pour les conseils bienveillants qu'ils m'ont donnés au cours de ces recherches.

Sur le dibutyl-carbinol normal



par Fernand Malengreau, docteur en sciences.

Des quatre alcools secondaires correspondant au nonane normal $H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C_4H_9$, le *dibutyl-carbinol* $H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH(OH) - C_4H_9$ est le seul dont la molécule soit symétrique par rapport au composant médian, alcool $> CH(OH)$. A ce titre, il offre un intérêt tout particulier.

En partant du composé magnésien du bromure de butyle normal, selon la méthode de M. Grignard, je l'ai obtenu par deux voies :

1° A l'aide du *formiate d'éthyle* $HCO(OC_2H_5)$;

2° A l'aide de l'*aldéhyde valérique normale* $H_3C-(CH_2)_3-CHO$.

A. — FORMIATE D'ÉTHYLE.

La réaction du formiate d'éthyle sur le butyl-bromure de magnésium se passe comme celle des composés isobutyliques et isoamyliques correspondants, décrits par M. Grignard.

Comme cette dernière et contrairement à mon attente, sinon à mes prévisions, elle a fourni, non le dibutyl-isocarbinol lui-même, mais son *formiate*.

Celui-ci, isolé selon la méthode ordinaire, constitue un liquide incolore, mobile, d'une agréable odeur, bouillant sous la pression de 766 millimètres à 194°, toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

Déterminée par déplacement, selon la méthode de V. Meyer, sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5.445.

Substance	0gr0972
Pression barométrique	772 ^{mm}
Volume de l'air expulsé.	14 ^{cc} 5
Température	14°5

La densité calculée est de 5.449, alors que celle de l'alcool libre est 4.976.

La saponification de cet éther par une solution titrée de KOH alcoolique a conduit à un poids moléculaire égal à 175, alors que la formule correspond à 172.

A l'état liquide, la densité de ce corps est, à 20°, égale à 0.870.

La potasse caustique solide pulvérulente réagit vivement sur cet éther; par la distillation, on obtient l'alcool lui-même, qui en diffère notablement par ses caractères extérieurs et ses propriétés.

B. — ALDÉHYDE VALÉRIQUE NORMALE.

La réaction de l'aldéhyde valérique normale, même dissoute dans l'éther, sur la solution éthérée du butylbromure de magnésium est intense. On introduit la solution aldéhydrique par petites portions successives, on agite en maintenant le liquide froid. Il ne tarde pas à se former un magma solide grisâtre au fond du vase où se fait l'opération. Après quelque temps, on continue l'opération suivant la méthode ordinaire.

L'alcool ainsi obtenu est identique à celui que l'on retire par saponification du formiate obtenu précédemment. Le rendement de l'opération est d'environ 65 %.

L'analyse de ce corps a fourni les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C %	74.3	75
H %	13.90	13.88

Le *dibutyl-carbinol normal* $(C_4H_9)_2.CH(OH)$ constitue un liquide peu mobile, d'une agréable odeur, d'une saveur brûlante, complètement insoluble dans l'eau.

La densité à 20° est 0.823.

Il bout sous la pression de 766 millimètres à 195°.

Déterminée par la méthode de V. Meyer, sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4.961.

Substance	0gr0760
Pression barométrique	760 ^{mm}
Volume d'air expulsé	12 ^{cc} 9
Température	16°

La densité calculée est 4.967.

Le pouvoir réfringent moléculaire a été trouvé égal à 44.8; le calcul conduit à 45.05.

Le *chlorure d'acétyle* $\text{CH}_3 - \text{COCl}$ réagit déjà à froid sur le *dibutyl-carbinol normal*. Il se dégage abondamment du gaz acide chlorhydrique. A la fin, on a chauffé légèrement. Le liquide a été lavé à l'eau en présence de KHCO_3 , puis desséché et distillé.

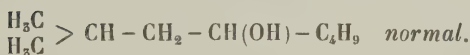
L'*acétate du dibutyl-carbinol normal* $(\text{C}_4\text{H}_9)_2 - \text{CH}(\text{O.CO.CH}_3)$ constitue un liquide assez fluide, d'une agréable odeur, insoluble dans l'eau, ayant pour densité à 20° 0.850.

Il distille sous la pression de 770 millimètres à 205° , toute la colonne mercurielle dans la vapeur.

La titration de l'acide acétique dans cet éther a conduit à un poids moléculaire égal à 188, alors que la formule correspond à 186.

APPENDICE.

1° Sur le *butyl-isobutyl-carbinol*



M. Grignard a fait connaître le *di-isobutyl-carbinol* $[(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{CH}_2] - \text{CH}(\text{OH})$, produit de la réaction de l'*aldéhyde isovalérique* $(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{CH}_2\text{CHO}$ sur l'*isobutyl-bromure de magnésium* (*).

Les deux carbinols dibutyliques symétriques étant connus, il m'a paru intéressant de faire le mixte, *normal* et *iso* tout à la fois.

(*) *Annales de l'Université de Lyon. I. Sciences, médecine. Fascicule 6, année 1904.*

Le *butyl-isobutyl-carbinol* $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ *n* peut être obtenu par l'aldéhyde isovalérique sur le *butyl*-bromure de magnésium, ou par l'aldéhyde valérique normale sur l'*isobutyl*-bromure de magnésium.

Je n'ai réalisé que la première de ces réactions, ayant ses facteurs sous la main. Je noterai en passant qu'à côté de l'alcool secondaire en C_9 cherché, il se produit, par suite de la réduction d'une partie de l'aldéhyde employée, une quantité qui n'est pas à négliger d'alcool iso-amylrique (*).

Le *butyl-isobutyl-carbinol* est analogue extérieurement à ses isomères, les symétriques. C'est un liquide incolore, d'une agréable odeur, relativement peu fluide.

Il bout sous la pression de 766 millimètres, toute la colonne mercurielle dans la vapeur, à 184° . Sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de V. Meyer, a été trouvée égale à 4.969, moyenne de deux déterminations concordantes. La densité calculée est 4.967.

Sa densité à 20° est 0.815.

J'ai trouvé pour le pouvoir réfringent moléculaire 44.85, alors que la formule correspond à 45.05.

La combustion de ce corps a fourni les chiffres suivants :

	Trouvé ¹	Calculé.
C %	74.1	75.00
H %	14.02	13.88

Son *acétate*, produit de la réaction du *chlorure d'acétyle*

(*) Cet alcool *iso-amylrique* a bouilli à 130° sous la pression ordinaire : sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2.945; la densité calculée pour $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ est 3.035. Avec le chlorure de benzoyle $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$, il a fourni un benzoate $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}(\text{OC}_5\text{H}_{11})$ bouillant à 261° .

sur l'alcool lui-même, est un liquide d'odeur agréable, bouillant à 195° sous la pression de 768 millimètres.

Il a pour densité 0.859 à 20°.

Son pouvoir réfringent moléculaire trouvé est 55.02, alors que le calcul indique pour sa formule 55.14.

La titration de l'acide acétique dans cet éther a conduit à un poids moléculaire égal à 181, alors que la formule correspond à 186.

A remarquer qu'entre les dérivés butyliques *normaux* et *iso* en C₉, il existe des relations de volatilité, sensiblement du même ordre que celles qui existent entre les deux alcools butyliques primaires eux-mêmes.

Composés en C₄.

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{OH})$	Éb. 116°
$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}_2(\text{OH})$	— 108°
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 . \text{CH}_2(\text{O} . \text{Ac})$	Éb. 125°
$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}_2(\text{O} . \text{Ac})$	— 116°

Composés en C₉.

$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CH}_2)_2 - \text{CH}(\text{OH})$	Éb. 193°
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 > \text{CH} . (\text{OH})$ $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} . \text{CH}_2$	— 184°
$[(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}_2]_2 \text{CH} . (\text{OH})$	— 174°
Acétate (dibutylique normal)	Éb. 205°
Acétate mixte	— 195°
Acétate (di-isobutylique)	— 183°

2° Préparation des dérivés butyliques normaux.

Je ne crois pas inutile de donner quelques renseignements sur l'origine des dérivés butyliques normaux dont j'ai fait usage dans ces recherches.

Le *bromure de butyle* normal, éb. 105° , a été obtenu principalement, par voie directe, par l'action de l'acide bromhydrique sur l'*alcool butylique* lui-même. On sature celui-ci à froid de HBr gazeux et on le chauffe au bain d'eau dans des ampoules scellées.

En chauffant dans les mêmes circonstances l'*oxyde de butyle* normal et primaire $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_2\text{O}$ — éb. 140° - 141° avec de l'acide bromhydrique en solution aqueuse, on obtient aussi, sans difficulté, le bromure de butyle.

1° Quant à l'*alcool butylique* normal et primaire $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\text{OH})$, je l'ai préparé de deux façons :

A. *Par voie synthétique*, selon la méthode de Grignard, par la réaction du méthanal $\text{H}_2\text{C} = \text{O}$ sur le *propyl-bromure* de magnésium $(\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2) \cdot \text{Mg} - \text{Br}$.

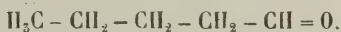
Il est évident que le *méthanal* s'emploie non comme tel, mais à l'état *polymérisé*, le poly-oxyméthylène qui en est la forme commerciale. On l'introduit en une fois dans la solution étherée du composé magnésien, et l'on ajoute un fragment de chlorure zincique anhydre ZnCl_2 , pour en favoriser la dépolymérisation, car comme tel il est inerte. L'opération dure longtemps. Il est nécessaire d'agiter fréquemment la masse et de la maintenir pendant de longues heures à une douce ébullition, au bain d'eau; mais le rendement en est avantageux, puisqu'il atteint aux environs de 70 %.

B. *Par voie réductrice* à l'aide du *butyrate d'éthyle*, selon la méthode de M. Bouveault, j'ai obtenu constamment un rendement d'au moins 60 %.

2° J'ai fait l'*oxyde de butyle* normal et primaire $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_2\text{O}$ par la méthode indiquée récemment par M. Paul Henry : réactions de l'*oxyde de méthyle bichloré biprimaire* $(\text{ClCH}_2)_2\text{O}$ sur le propyl-bromure de magnésium(*), dans l'éther. Le rendement atteint au delà de 70 %.

On sait que l'*oxyde de méthyle bichloré biprimaire* s'obtient aisément, selon M. Descudé, par la réaction de PCl_5 sur le poly-oxy-méthylène $(\text{O} = \text{CH}_2)_n$ (**).

5° *Aldéhyde valérique normale*



J'ai obtenu l'*aldéhyde valérique normale* par la méthode laborieuse, mais sûre, imaginée par M. Blaise.

En partant de l'*acide caproïque normal* $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, son chlorure est transformé par le brome en son dérivé bromé α . De l'*acide caproïque α -bromé* $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CHBr} - \text{COOH}$, on passe par les alcalis caus-

(*) *Annales de la Société scientifique de Bruxelles*, t. XXIX, p. 204, année 1905.

En 1901, M. Paul Henry avait fait connaître la formation d'*éthers simples* par la réaction de l'*oxyde de méthyle monochloré* $\text{H}_3\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}$ sur les composés organo-zinciques. Il a constaté que les composés organo-magnésiens des éthers haloïdes R. Mg. X remplacent avantageusement les composés organo-zinciques, si désagréables à manier.

(**) *Comptes rendus*, etc., t. CXXXVIII, p. 1703, année 1904.

tiques, à l'acide α -oxy-caproïque $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$. La distillation sèche de celui-ci fournit l'aldéhyde valérique.

Il est regrettable que les rendements de cette opération soient si peu rémunérateurs ; je n'ai pas pu dépasser les 20 %.

Ce travail a été fait au laboratoire de chimie générale de l'Université de Louvain. Je tiens à remercier mes savants maîtres, MM. les professeurs Louis Henry et Paul Henry, des encouragements et des conseils qu'ils m'ont donnés pendant tout le cours de ces recherches.

ÉLECTIONS.

MM. Lagrange, Lancaster, Mourlon, Spring et Van der Mensbrugghe sont réélus membres de la Commission spéciale des finances pour 1907.

— La Classe procède à l'exposé des titres des candidats pour les places vacantes ; la liste est définitivement adoptée.



CLASSE DES SCIENCES

Séance du 14 décembre 1906.

M. J.-B.-V. MASIVS, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier EDM. MARCHAL, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. C. Le Paige, *vice-directeur* ; Éd. Dupont, Éd. Van Beneden, C. Malaise, F. Plateau, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, W. Spring, Louis Henry, M. Mourlon, P. Mansion, P. De Heen, Ch. Lagrange, J. Deruyts, Léon Fredericq, J. Neuberg, A. Lancaster, Julien Fraipont, C. Vanlair, A. Jorissen, Ch. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, Aug. Lameere, *membres* ; Th. Durand, A. Demoulin et A. Rutot, *correspondants*.

M. le Secrétaire perpétuel fait savoir que deux correspondants de la Classe viennent d'être l'objet de flatteuses distinctions de la part de l'Académie des sciences de Paris.

Le prix Wilde, de 4,000 francs, est partagé entre M. Termier, pour ses recherches sur la structure géologique des Alpes orientales, et M. Julius Massau, correspondant de la Classe, pour ses travaux de mécanique appliquée et particulièrement ses recherches de l'intégration graphique.

Le prix du baron de Joest, de 2,000 francs, est

décerné à M. Demoulin, également correspondant, pour ses recherches de géométrie infinitésimale.

Je prie Monsieur le Directeur, ajoute M. le Secrétaire perpétuel, de bien vouloir être notre organe auprès de MM. Massau et Demoulin pour leur dire combien nous applaudissons à ces distinctions.

D'autre part, continue M. le chevalier Marchal, l'Académie royale des sciences de Suède a décerné le prix Nobel pour la chimie à M. Moissan, associé de la Classe et membre de l'Académie des sciences de Paris.

Je prie également Monsieur le Directeur, ajoute M. Marchal, de m'inviter à adresser à M. Massau, absent, et à notre illustre confrère de Paris, nos félicitations au sujet des brillantes distinctions dont ils viennent d'être l'objet. — (*Applaudissements.*)

CORRESPONDANCE.

Par une lettre du Palais, le Roi fait exprimer ses regrets de ne pouvoir assister à la séance publique de la Classe.

— M. le Ministre de l'Intérieur, l'Académie royale de médecine, ainsi que M. le Greffier du Sénat, remercient pour les invitations à la même solennité.

— M. le Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique transmet les demandes de MM. Robert Legros, Cerfontaine et H. Lams, à l'effet de pouvoir bénéficier

des tables belges de la Station zoologique de Naples. — Renvoi pour appréciation à MM. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau.

— Les Universités de Gand, de Liège, de Bruxelles et de Louvain et M. le Président du jury central font savoir qu'il n'a pas été délivré, cette année, de diplôme de docteur en sciences chimiques avec la plus grande distinction.

— La Classe décide le dépôt dans les archives d'un billet cacheté de M. Ch. Lagrange, portant la marque R et le timbre de la poste du 1^{er} décembre.

— Hommages d'ouvrages.

1^o *Index Kewensis plantarum phanerogamarum, supplementum primum*; par Th. Durand et B. Daydon-Jackson;

2^o *Bibliographia geologica*, série A, t. IX; par Michel Mourlon et G. Simoens;

3^o *Sur la condition des six points*; par Théophile Dé Donder;

4^o *Theory and construction of tables for the rapid determination of the prime factors of a number*; par Ernest Lebon;

5^o *Traction électrique des bateaux sur les canaux*; par Léon Gerard.

— Remerciements.

CONCOURS ANNUEL DE 1906.

SCIENCES NATURELLES.

TROISIÈME QUESTION.

On demande des recherches nouvelles sur le rôle de la pression osmotique dans les phénomènes de la vie animale.

Rapport de M. Léon Fredericq, premier commissaire.

« L'auteur a exécuté trois séries d'expériences qui ont consisté à réaliser, à travers le *foie*, les *poumons* et le *rein*, extirpés chez le chien vivant, des circulations artificielles de solutions salines hypotoniques et hypertoniques, et à déterminer, pour ces trois organes, les réactions réciproques du protoplasme vivant et des liquides en question. Il a étudié également les modifications circulatoires ou sécrétoires qui peuvent se présenter au cours de ces expériences.

I. — Les expériences exécutées sur le *foie* ont confirmé et complété les résultats auxquels Demoor était arrivé précédemment : grâce à leur *semi-perméabilité*, les cellules hépatiques ont une tendance à réaliser l'équilibre osmotique avec la solution d'irrigation. Elles sont *très sensibles* aux variations de concentration de cette solution. En effet, les solutions hypotoniques cèdent de l'eau aux cellules hépatiques, d'où augmentation de volume de ces cellules (élévation de la courbe pléthysmographique du

foie) et rétrécissement de la lumière des capillaires sanguins (diminution de la vitesse d'écoulement du liquide d'irrigation). En même temps, ce liquide s'appauvrit en eau et s'enrichit en sel (augmentation de la valeur de Δ). Au contraire, les solutions hypertoniques enlèvent de l'eau aux cellules du foie (diminution de volume du foie, augmentation de la vitesse d'écoulement, diminution de Δ du liquide d'irrigation).

L'auteur étudie une série de particularités intéressantes se rapportant à cette adaptation osmotique de la cellule hépatique vivante au degré de concentration des milieux artificiels avec lesquels on la met en contact. Ainsi, lorsqu'un foie, pour lequel 0.9 % NaCl est *hypotonique*, est lavé pendant un certain temps avec la solution à 0.7 % NaCl, il se ressent assez longtemps de l'influence de cette pression osmotique trop faible, de telle manière que la solution NaCl 0.9 % devient alors *isotonique* ou même *hypertonique* par rapport à ses cellules. D'une manière générale, on peut dire que l'adaptation des cellules hépatiques est rapide et complète lorsque cette adaptation la ramène aux conditions normales; la riposte organique de la cellule sera au contraire lente et plus ou moins incomplète, lorsque la réaction adaptative l'éloigne de la norme physiologique.

Ces phénomènes d'adaptation (et même de mémoire organique des cellules), réalisés grâce à la *semi-perméabilité* des cellules hépatiques, ne se montrent que sur le foie *vivant*. Les résultats des expériences sont tout différents sur un foie mort depuis quelques heures, ou sur un organe dont la vitalité cellulaire a été mise hors de cause par une irrigation préalable d'une solution toxique (NaFl 2 %).

II. — Les expériences exécutées sur les poumons, au moyen d'appareils pléthysmographiques spéciaux, ont conduit à des conclusions analogues. Les liquides *hypotoniques* gonflent les cellules pulmonaires, d'où augmentation de volume des poumons, diminution du vide pleural, diminution de capacité de l'aire broncho-pulmonaire et diminution de la vitesse d'écoulement du liquide d'irrigation (par oblitération partielle de la lumière des vaisseaux et par diminution de l'espace pleural et de l'espace broncho-pulmonaire). Il y a augmentation de Δ du liquide d'irrigation.

Avec les liquides hypertoniques, les phénomènes sont inverses.

L'auteur fait remarquer que des changements circulatoires de même ordre que ceux qu'il a provoqués artificiellement doivent se présenter parfois dans les expériences physiologiques faites en vue d'étudier le mécanisme de la circulation pulmonaire. Les variations éventuelles de la pression osmotique du sang constituent donc un facteur nouveau dont le physiologiste aura à tenir compte.

III. — Pour les expériences de circulation artificielle à travers le rein de chien, l'auteur a utilisé un appareil pléthysmographique assez compliqué (en raison de la complexité des phénomènes à étudier), qui permettait de déterminer, concurremment, les variations de volume du rein, celles du débit de la veine rénale, du débit des veines de la circulation dite collatérale du rein, ainsi que le volume du liquide qui s'écoule par l'uretère. Tous ces liquides ont d'ailleurs été soumis soit à l'analyse chimique, soit à la détermination de la concentration moléculaire par la méthode cryoscopique (Δ).

Les résultats obtenus sont à première vue assez inattendus. Voici en quels termes l'auteur les formule et les explique :

Quand on irrigue le rein par circulation artificielle au moyen de solutions hypotoniques, l'organe diminue de volume et devient extrêmement dur. Il y a sécrétion faible ou nulle d'un liquide plus concentré que le liquide d'irrigation. La circulation collatérale est fortement accélérée : le liquide y est très dilué. La circulation veineuse ordinaire est lente : le liquide y présente une concentration égale ou supérieure à celle du liquide d'irrigation.

En effet, sous l'action de solutions hypotoniques, la cellule rénale gonfle et les conditions mécaniques du travail de l'organe deviennent difficiles. De là la lenteur et le peu d'importance de la circulation veineuse. La sécrétion-filtration se fait au niveau de la capsule de Bowman, mais la résorption se produit d'une manière intense dans les canalicules contournés. L'urine, par le fait même, est rare et concentrée ; et comme l'eau de résorption passe dans la circulation collatérale, le liquide éliminé par cette dernière est dilué et extrêmement abondant.

Les solutions hypertoniques produisent des effets opposés. L'organe augmente de volume ; il devient mou et comme imbibé d'eau. La solution urinaire est diluée. La circulation collatérale est peu importante ; elle fournit un liquide plus concentré que la solution d'irrigation. La circulation de la veine rénale est rapide et fournit un liquide d'abord plus dilué que la solution : plus tard, la concentration devient égale.

En effet, sous l'influence des liquides hypertoniques, les cellules rénales diminuent de volume, les vaisseaux, par le même fait, se dilatent et permettent le passage ou

le séjour d'une quantité exagérée de liquide dans l'organe. Celui-ci gonfle donc, tout en restant mou; les cellules sont déshydratées et ont perdu ainsi, partiellement, leur turgescence. Le liquide de la circulation collatérale est plus concentré que celui de la solution d'irrigation : une véritable sécrétion d'eau a lieu dans les canalicules urinifères aux dépens du liquide qui parcourt le système collatéral. Grâce à ce processus curieux du passage d'eau vers le système urinifère, la valeur du suintement est minime, tandis que celle de la sécrétion est considérable.

L'interprétation encore forcément hypothétique de ces expériences présente un grand intérêt au point de vue de l'étude du mécanisme si discuté de la sécrétion rénale. Nous ne suivrons pas l'auteur dans les considérations intéressantes qu'il expose à ce sujet, ni dans celles qui terminent son travail.

Le mémoire soumis à notre appréciation constitue une œuvre importante et originale, qui répond dans une large mesure à la question posée. Aussi nous n'hésitons pas à proposer d'accorder le prix à son auteur. »

Rapport de M. Vanlair, second commissaire.

« Le rapport de notre savant collègue M. Léon Frédéricq contient un résumé si complet et une appréciation si judicieusement motivée du mémoire soumis à notre examen qu'il me paraît superflu d'en présenter à mon tour un nouvel exposé. Il me suffira de rappeler brièvement ici l'objet de ce travail.

On sait depuis longtemps que la cellule organique subit l'influence du liquide qui la baigne. Plus récem-

ment, il a été reconnu que la pression osmotique dudit liquide constituait un des éléments de cette action. Dans ses expériences sur le foie, les poumons et les reins, l'auteur a soumis le phénomène à une étude méthodique. Il en a fait ressortir l'importance et s'est efforcé, par une interprétation rationnelle de ses observations, d'établir la filiation physiologique des diverses phases du processus.

Les faits ainsi mis en lumière par l'auteur et les inductions qu'il en tire offrent un très réel intérêt. Ses nombreuses expériences ont été bien conduites et leurs résultats suffisamment explicites pour justifier ses principales conclusions. J'ajouterai que le travail répond on ne peut plus directement à la question posée.

D'accord avec le premier commissaire, j'estime que le mémoire dont il s'agit possède les qualités requises pour l'obtention du prix, bien qu'il ne me paraisse point à l'abri de toute critique. On pourrait se demander entre autres si, en l'absence de toute preuve histologique, à la vérité peu facile à fournir, il est bien légitime d'attribuer exclusivement la tuméfaction du foie résultant des injections hypotoniques au gonflement de ses cellules parenchymateuses. L'auteur suppose, d'autre part, qu'ensuite de la compression exercée sur les vaisseaux par l'intumescence cellulaire il se produit un rétrécissement de leur calibre. Or, ce dernier tend évidemment à réduire le volume global de l'organe. Il existe donc là deux processus, l'un dérivant de l'autre et agissant en sens contraire l'un de l'autre : et l'on ne nous dit point comment il se fait que le second ne compense pas le premier.

On serait enfin tenté de reprocher à l'auteur — re-

proche d'ailleurs véniel — une exposition je ne dirai pas diffuse, car elle est toujours d'une parfaite clarté, mais un peu trop prolix et parfois redondante dans la partie épique de son travail. En matière physiologique surtout, autant les expériences doivent être détaillées et nombreuses, autant convient-il de formuler brièvement les conclusions qu'on en tire. »

La Classe, adoptant les conclusions des rapports de ses commissaires, a décerné sa *médaille d'or* , d'une valeur de *six cents francs* , à l'auteur du mémoire, M. le Dr J. De-moor, professeur à l'Université de Bruxelles, qui a eu pour collaborateurs M^{lle} Geiser et MM. Breuer, Hendrick et A. Renaud, étudiants en médecine.

CINQUIÈME QUESTION.

On demande de nouvelles recherches sur les ferments solubles du lait.

Rapport de M. Léon Fredericq, premier commissaire.

« La Classe des sciences de l'Académie a reçu deux mémoires en réponse à la question demandant de *nouvelles recherches sur les ferments solubles du lait* . Le premier commissaire est d'avis qu'aucun de ces deux mémoires ne constitue une œuvre de premier ordre, suffisamment originale, complète et étendue pour mériter l'entièreté du prix. Cependant, comme chacun des deux mémoires nous fait connaître un certain nombre de faits nouveaux et intéressants, le premier commissaire propose d'accorder la moitié du prix à chacun des auteurs de ces mémoires, et d'insérer éventuellement tout ou partie des deux

mémoires (après entente avec les auteurs) dans les publications de l'Académie.

Analyse du mémoire n° 4, portant pour devise : *L'eau suit la pente*, et comprenant 54 grands feuillets manuscrits.

Le chapitre I^{er} traite des conditions à réaliser pour l'étude des *enzymes* et spécialement de l'emploi des *antiseptiques* destinés à exclure l'action des micro-organismes, sans entraver celle des ferments solubles. L'auteur critique l'emploi du formol, du thymol, du toluol (Stoklasa), du fluorure de sodium, du chloroforme, etc. La méthode de l'eau oxygénée, telle que De Waele, Sugg et Vandeveldé l'ont employée, lui paraît excellente, mais difficile à appliquer quand il s'agit d'essais nombreux et simultanés.

Il préconise l'emploi de l'acétone iodoformée. L'addition de 5^{cc}3 d'une solution d'iodoforme (à 5 %) dans l'acétone (soit 0^{gr}1 d'iodoforme) à 25 centimètres cubes de lait stérilise complètement le lait et ne retarde l'action des enzymes que d'une façon insignifiante. C'est ce procédé que l'auteur a employé dans toutes ses expériences.

Le chapitre II est consacré à l'étude de l'*enzyme protéolytique*, dont l'existence est généralement admise dans le lait. L'auteur critique les preuves qu'on en a données, en montrant que les antiseptiques employés par la plupart des auteurs ne les mettaient pas à l'abri de l'action des bactéries. La méthode de l'eau oxygénée (De Waele, Sugg et Vandeveldé) trouve seule grâce devant lui. Mais il lui préfère l'emploi de l'acétone iodoformée, comme plus pratique.

L'auteur a étudié l'autolyse du lait en faisant des dosages successifs d'albuminoïdes coagulables dans des échantillons du même lait stérilisé par l'acétone iodoformée, et conservés à l'étuve pendant un certain nombre de jours.

L'auteur a employé deux procédés de dosage :

A. Pour doser l'ensemble des protéides coagulables du lait, l'auteur prend 25 centimètres cubes de lait qu'il additionne de 25 centimètres cubes d'eau et de 2 centimètres cubes d'acide acétique à 20 vol. %, et chauffe le mélange pendant six heures au bain-marie. Le précipité (caséine, albumine, globuline + graisse) est récolté sur un filtre taré, lavé à l'eau, épuisé par l'alcool et l'éther, séché et pesé.

B. Pour doser séparément les albuminoïdes :

a) 25 centimètres cubes de lait dilués par 25 centimètres cubes d'eau sont précipités à froid par 2 centimètres cubes d'acide acétique à 20 vol. %. Le précipité (caséine) est lavé à l'eau, à l'alcool, à l'éther, séché et pesé.

b) Le filtrat de *a* est chauffé pendant six heures au bain-marie. Le précipité d'albuminoïdes coagulables par la chaleur est recueilli, lavé et pesé.

c) Éventuellement, le filtrat de *b* peut fournir une troisième matière albuminoïde, par mélange avec 2 1/2 vol. d'alcool.

On peut objecter à ces procédés de dosage qu'une petite partie de la caséine peut rester en solution quand on se borne à diluer le lait avec son volume d'eau et qu'on y ajoute 2 centimètres cubes d'acide acétique à 20 % (sans avoir égard à la réaction initiale du lait).

De même, une petite partie de l'albumine ou de la

globuline pourra se transformer en albumine acide et échapper à la précipitation, pendant un chauffage de six heures en présence d'acide acétique dilué. Cependant les erreurs commises ainsi seront probablement de peu d'importance.

L'emploi de l'acétone iodoformée a permis à l'auteur de vérifier le fait de l'*autolyse* du lait, tant en solution acide (action digestive analogue à celle de la *pepsine*) qu'en solution alcaline (action analogue à celle de la *trypsine*). Cette dernière est la plus marquée.

Il a passé successivement en revue une série de particularités de l'autolyse du lait. Celle-ci paraît attaquer également les différents albuminoïdes du lait : albumine, caséine, etc.

C'est, selon l'auteur, un argument en faveur de l'opinion de Duclaux, qui n'admet dans le lait qu'une seule espèce d'albuminoïde y existant à différents degrés de solubilité et d'agrégation moléculaire.

L'auteur invoque un autre argument : si l'on conserve du lait de vache (colostral) pendant un temps suffisamment long, on constaterait une transformation des albuminoïdes les uns dans les autres. Ce fait très important mériterait une étude approfondie.

Je rappellerai que, suivant Hammarsten, la caséine du lait se distingue de l'albumine non seulement par des différences de solubilité, mais aussi par une teneur constante et typique en phosphore. Cette affirmation de Hammarsten a rencontré parmi la plupart des spécialistes plus de crédit que l'opinion de Duclaux.

L'autolyse ne paraît pas influencée par l'âge de la vache ni par l'époque de la lactation (temps écoulé

depuis la parturition). Cependant l'autolyse est très faible dans le colostrum le premier jour qui suit la mise bas.

En général, l'autolyse est lente. Au bout de trente jours, elle atteint au maximum 70 % du total des albuminoïdes du lait. Cette proportion ne paraît pas pouvoir être dépassée, même si on prolonge l'expérience.

L'action digestive du ferment protéolytique du lait peut s'exercer également vis-à-vis d'autres albuminoïdes, notamment la fibrine.

Enfin, l'auteur a constaté que la digestion des albuminoïdes, peu importante dans le lait cru non additionné de ferments (autolyse), atteignait une valeur notable quand on y ajoutait de la pancréatine (soit seule, soit associée à la pepsine ou au lab). Comme il fallait également s'y attendre, l'addition de pepsine seule (sans acide) ne produit qu'une action digestive insignifiante. Le lait bouilli a été digéré plus complètement par la pancréatine que le lait cru. L'addition de lab est plutôt nuisible à la digestion pancréatique.

De toutes ces expériences, l'auteur tire une conclusion assez inattendue. Le ferment protéolytique « remplirait dans le lait cru une action analogue à celle de la chaleur; à l'instar d'une kinase, elle activerait notamment l'action des sucs digestifs dans la digestion du lait cru et remplirait ainsi le rôle d'agent de labilisation des particules de protéide que dans certains cas la chaleur est susceptible de simplifier. »

Chapitre III. — Différents auteurs ont affirmé l'existence, dans le lait cru, d'une *lipase*, ferment dédoublant les glycérides en acide gras et glycérine. L'auteur montre que si l'on a soin d'empêcher l'action des microbes par l'acétone iodoformée, il n'y a pas dans le lait production

d'acide aux dépens des graisses. Il conclut à la non-existence de la lipase.

Chapitre IV. — Quant à l'action dédoublante que le lait cru exercerait, suivant différents auteurs, sur le salol, elle paraît réelle, mais extrêmement faible.

Chapitre V. — L'auteur a constaté que du lait stérilisé par l'eau oxygénée et le sang laqué, ou par l'acétone iodoformée, présente au bout d'un certain nombre de jours un précipité grumeleux. Il considère cette expérience comme confirmant l'existence dans le lait d'un ferment coagulant qu'il appelle *lactochymosine*. La conclusion me paraît discutable.

Analyse du mémoire n° 2, portant pour devise : *Le lait de la mère appartient à l'enfant*, et comportant 45 feuillets de texte manuscrit.

Le chapitre I^{er} nous donne un historique succinct des travaux entrepris jusqu'à présent sur les ferments décrits dans le lait : amylase, ferment glycolytique, lipase, ferment dédoublant le salol, superoxydase, lactoréductase, protéolase et ferment coagulant.

Les chapitres suivants exposent les recherches de l'auteur, qui ont porté sur une partie limitée, mais très importante, de l'histoire des ferments du lait : leur action sur la digestion de la caséine du lait.

Le chapitre II indique la technique suivie. Le lait de vache, recueilli aseptiquement et additionné de toluol en excès (pour empêcher le développement éventuel de microbes), était conservé à l'étuve après addition éventuelle de substances destinées à agir sur l'autodigestion. L'auteur s'était assuré, par des ensemencements sur gélatine, de l'efficacité du toluol comme agent conservateur.

Le pouvoir digestif était mesuré par la diminution de la proportion de caséine. Le lait dilué au vingtième était acidulé au moyen d'acide acétique très dilué et soumis à un courant de CO_2 pour précipiter la caséine. Les substances azotées du filtrat ainsi que celles du précipité étaient dosées par le procédé de Kjeldahl.

La comparaison de l'azote du filtrat avant et après digestion permettait de calculer la proportion de caséine transformée par la digestion.

Chapitre III. — Action de l'érepsine sur le lait. L'érepsine de Cohnheim extraite de l'intestin du chien est capable d'attaquer directement la caséine du lait. L'auteur confirme le fait et constate que le lait cru est digéré un peu plus vite par l'érepsine que le lait cuit.

La digestion est d'ailleurs fort lente et comparable à celle qui est due à la simple autolyse. Au bout de huit jours de digestion à l'étuve, un quart de la caséine seulement a disparu. Aussi l'auteur aurait-il dû, à mon avis, faire chaque fois des expériences de contrôle avec les mêmes échantillons de lait abandonnés à l'autolyse sans érepsine.

Chapitre IV. — Action réciproque du lait et du suc pancréatique inactif par lui-même. Des travaux récents, inspirés par les recherches de Pawlow et de son école, ont montré que le suc pancréatique pur est dépourvu de toute action protéolytique directe. L'action digestive du suc pancréatique ne se manifeste vis-à-vis des albuminoïdes qu'en présence du suc intestinal. Le suc intestinal contient un ferment, l'*entérokinase* de Pawlow, dont la présence est nécessaire pour la peptonisation des albuminoïdes par le suc pancréatique. On a donné différentes explications de cette action de la *kinase* intestinale. Cer-

tains expérimentateurs admettent que la *kinase* se fixe sur la molécule albuminoïde à digérer et qu'elle la *sensibilise* vis-à-vis de la trypsine.

L'auteur a recherché dans le lait de vache l'existence d'une *kinase* analogue à l'*entérokinase* de Pawlow. Il a recueilli chez le chien du suc pancréatique pur, dépourvu de toute action protéolytique, et l'a fait agir sur le lait, maintenu à 37°. Il a constaté au bout de vingt-quatre heures une autodigestion atteignant en moyenne 4 % de la caséine dans le lait cru, 4.2 % dans le lait cuit, 4.2 % dans le lait cuit additionné de suc pancréatique et 9 % dans le lait cru additionné de suc pancréatique. Il y a donc une différence marquée et constante en faveur du lait cru additionné de suc pancréatique, tandis que le lait cuit s'autolyse exactement de la même façon, qu'il ait été ou non additionné de suc pancréatique et s'autolyse de la même façon (au moins dans les premières vingt-quatre heures) que le lait cru non additionné de suc pancréatique.

Le suc pancréatique, inactif par lui-même, n'a pas d'action sur le lait bouilli. Il exagère au contraire l'autodigestion de la caséine, qui monte de 4 à 9 % en vingt-quatre heures dans le lait cru. Ce fait parle en faveur de l'existence d'une *lactokinase*.

En répétant les expériences avec des échantillons de lait soumis au préalable à différentes températures, l'auteur a constaté que c'est à partir de 60° à 75° que le chauffage préalable du lait exerce une influence nuisible sur l'action digestive du suc pancréatique.

Si on laisse séjourner des cubes d'albumine cuite dans du lait cru additionné de suc pancréatique inactif, il n'y a pas d'action appréciable, probablement à cause de la

faible proportion de lactokinase. Mais des cubes d'albumine qui ont séjourné successivement dans six échantillons de lait, chaque fois pendant vingt-quatre heures, paraissent s'y charger de kinase : en effet, ils sont ultérieurement digérés par le suc pancréatique pur. Il suffit d'un chauffage préalable à 75° du cube d'albumine ainsi sensibilisée pour supprimer l'action digestive que le suc pancréatique exerçait sur lui. Ces expériences parlent donc aussi en faveur de l'existence d'une lactokinase.

L'auteur a constaté de plus que la digestion de la caséine par le suc pancréatique naturel pur est légèrement favorisée par une précipitation préalable de la caséine par le *lactolabferment* de Mialhe.

Enfin, dans un dernier paragraphe, l'auteur étudie l'action de la formaline et de l'eau oxygénée sur la digestion du lait cru par le suc pancréatique pur du chien. Il constate l'action nuisible de la formaline, tandis que l'eau oxygénée (0^{cc}3 eau oxygénée pour 30 centimètres cubes de liquide) n'a pas d'action inhibitrice.

L'addition d'entérokinase provenant de l'intestin du chien au suc pancréatique inactif augmente son action digestive tant sur le lait cru que sur le lait cuit, comme il était à prévoir. »

Rapport de M. A. Jorissen, second commissaire.

« Le rapport du savant premier commissaire comportant un résumé de chacun des deux mémoires adressés à la Classe, en réponse à la question demandant de nouvelles recherches sur les ferments solubles du lait, je me

bornerai à formuler quelques observations avant de conclure.

Je crois devoir faire remarquer tout d'abord que l'étude des ferments solubles du lait, étude dont on ne peut contester l'importance à divers points de vue, présente de très grandes difficultés ; bien que l'on ait publié sur ce sujet de nombreuses observations, la portée de celles-ci est encore discutée. Les concurrents ne disposant, au surplus, que d'une période limitée pour effectuer des travaux de laboratoire très délicats, on ne pouvait s'attendre à trouver dans les mémoires adressés à la Classe l'exposé de recherches de nature à élucider complètement le problème.

Le mémoire n° 1, portant pour épigraphe : « L'eau suit la pente », a été rédigé par un praticien qui a fait une étude approfondie de la chimie du lait. L'auteur, se rendant compte de l'importance que présente la détermination de l'origine des ferments solubles du lait, disserte longuement sur ce chapitre et fait connaître le procédé qu'il a imaginé pour éliminer l'intervention de tout ferment d'origine bactérienne dans les réactions qu'il décrit.

De nombreuses expériences lui permettent de formuler des conclusions sur l'existence dans le lait d'un ferment protéolytique, sur la lipase et le ferment susceptible de dédoubler le salol, dont certains chimistes ont signalé la présence dans ce liquide. Il prétend aussi que le lait renferme un ferment coagulant et croit pouvoir avancer que, dans certaines conditions, les matières albuminoïdes du colostrum de vache se transformeraient les unes dans les autres.

En réalité donc, l'auteur a répondu à la question du concours en instituant des recherches méthodiques dont les résultats précisent diverses observations antérieures.

Un second mémoire, ayant pour devise : « Le lait de la mère appartient à l'enfant », a été adressé à l'Académie.

Comme le fait remarquer M. Léon Fredericq, les expériences décrites dans ce mémoire n'ont qu'une portée limitée au point de vue de l'étude des ferments du lait.

Des essais multipliés permettent cependant à l'auteur de conclure notamment que le lait de vache renferme une « kinase » susceptible de donner des propriétés protéolytiques au suc pancréatique du chien, mis en présence de la caséine.

Cette observation constitue une contribution importante à l'étude des ferments non figurés; au surplus, d'autres chapitres de ce travail sont de nature à intéresser les spécialistes qui s'appliquent à l'étude du lait.

Dans ces conditions, sans dissimuler mes préférences pour le premier mémoire, je me rallie aux propositions du savant premier commissaire. »

La Classe a partagé le prix de *mille francs* entre MM. le Dr A.-J.-J. Vandewelde, à Gand, auteur du mémoire n° 1, et M. Antoine Hougardy, à Liège, auteur du mémoire n° 2.

PRIX DE SELYS LONGCHAMPS

(Première période : 1^{er} mai 1901-1^{er} mai 1906.)

Prix de 2,500 francs à l'auteur ou aux auteurs, belges ou étrangers, du meilleur ouvrage original, imprimé ou manuscrit, portant sur l'ensemble ou sur une partie de la Faune belge.

Rapport de M. Éd. Van Beneden, premier commissaire.

« Le baron Michel-Edmond de Selys Longchamps, décédé à Liège le 11 décembre 1900, a laissé à l'Académie une rente annuelle et perpétuelle de 500 francs, à charge de l'employer à décerner des prix biennaux, triennaux ou quinquennaux à des mémoires, publiés ou à publier, concernant la Faune de Belgique.

Le règlement fixant les conditions du concours, élaboré par la Classe et approuvé par arrêté royal, stipule à son article 1^{er} :

« La Classe décernera, tous les cinq ans, un prix de 2,500 francs à l'auteur ou aux auteurs, belges ou étrangers, du meilleur ouvrage original, imprimé ou manuscrit, portant sur l'ensemble ou sur une partie de la Faune belge. »

La première période quinquennale ayant pris fin le 1^{er} mai de l'année courante, la Classe aura à décider s'il y a lieu de décerner le prix de Selys Longchamps.

Le résultat du concours devra être proclamé à la séance publique du mois de décembre 1906.

Un seul ouvrage a été envoyé à la Classe pour prendre part au concours : c'est l'œuvre de M. Aug. Lameere intitulée : *Manuel de la Faune de Belgique*.

Un autre ouvrage a été, il est vrai, adjoint au dossier : le tome I^{er} de la grande monographie des Buprestides, que publie le capitaine Kerremans. L'œuvre complète ne comprendra pas moins de douze volumes. Mais cette publication, d'ailleurs excellente, ne répond à aucune des conditions requises pour pouvoir aspirer à l'obtention du prix de Selys Longchamps. Elle n'est rien moins qu'une contribution à la connaissance de la Faune belge. Le groupe des Buprestides n'est représenté chez nous que par quelques rares formes ; il se compose à peu près exclusivement d'espèces exotiques. Aussi bien l'auteur n'a-t-il certainement jamais songé à adresser son œuvre à une Commission chargée de faire rapport sur les travaux traitant de la Faune de Belgique. Ce n'est pas M. le capitaine Kerremans, mais bien M. le Secrétaire perpétuel, qui a commis l'erreur, bien excusable, de placer dans une même catégorie le *Manuel de la Faune de Belgique* de M. Lameere et la monographie des Buprestides de M. le capitaine Kerremans.

Le seul ouvrage que nous ayons à juger est donc l'œuvre de M. Lameere.

Deux volumes de la *Faune de Belgique* ont paru successivement, le premier : traitant des animaux non Insectes, en 1895, le second, relatif aux Insectes inférieurs, en 1900.

L'ouvrage complet comprendra trois volumes.

Le troisième et dernier volume (Insectes supérieurs) n'a pas pu être terminé avant le 1^{er} mai 1906, date de la fermeture du concours. Néanmoins, M. Lameere a

joint aux deux premiers volumes une collection des bonnes feuilles des pages 1 à 592 du tome III de son *Manuel*. Dans sa lettre d'envoi, il écrit à M. le Secrétaire perpétuel qu'il a le ferme espoir de voir paraître le dernier volume, auquel il ne manque plus guère que l'ordre des Lépidoptères, avant la fin de l'année courante.

Une première question se pose : Le prix peut-il être décerné à un ouvrage incomplet ?

Deux considérations me déterminent à résoudre affirmativement cette question. La première est que ni le texte de la disposition testamentaire rédigée par le fondateur du prix, ni le règlement formulé par la Classe, n'imposent l'obligation d'exclure du concours des ouvrages incomplets ; la seconde, décisive à mes yeux, est que l'article premier du règlement stipule, dans son dernier alinéa, que le prix pourra être attribué à un ouvrage traitant d'une partie de la Faune belge. Il se fait que les deux volumes parus de M. Lameere font connaître, non pas seulement une partie de la Faune belge, mais l'entièreté de cette Faune, à la seule exception d'une partie des Insectes. Il est indiscutable que le prix eût pu être décerné à un ouvrage traitant seulement des animaux autres que les Insectes, tel que le tome I^{er} du *Manuel* de M. Lameere. Un ouvrage faisant connaître les Insectes Corrodants, Dermapoptères, Orthoptères, Plécoptères, Agnathes, Odonates, Thysanoptères, Hémiptères, Planipennes, Panorpates, Trichoptères et Coléoptères observés jusqu'ici en Belgique eût pu légitimement aspirer à l'obtention du prix : c'est le cas pour le tome II du *Manuel* ; à plus forte raison, les deux volumes réunis forment-ils un ensemble suffisamment imposant et com-

plet pour que leur admissibilité au concours ne puisse faire l'objet d'un doute.

La seule question que nous ayons à examiner est donc celle-ci : L'œuvre de M. Lameere a-t-elle une valeur et une originalité suffisantes pour mériter d'être couronnée.

Si d'innombrables publications ont contribué à faire connaître telle ou telle partie restreinte de notre Faune, aucune tentative n'avait été faite jusqu'ici en vue de réaliser, pour le Règne animal, le pendant de l'œuvre magistrale de Fr. Crépin sur la Flore de Belgique.

Nous n'étions en possession d'aucun travail d'ensemble traitant de la Faune de la Belgique. On ne peut, en effet, considérer comme tels des articles plus que sommaires, publiés dans des ouvrages consacrés à la description ou à l'histoire de la Belgique.

Comme il le fait observer dans sa préface, l'auteur du *Manuel* ne pouvait réaliser une œuvre tout à fait comparable à celle du regretté Directeur du Jardin botanique de Bruxelles. « Celle-ci énumère 1,250 espèces de plantes environ, et le nombre des végétaux non phanérogames qui n'y sont pas traités s'élève à plus de 6,000. Nous avons dans nos régions approximativement 15,000 espèces d'animaux ! Personne ne pourrait arriver aujourd'hui à en dresser la liste complète ; en supposant, d'ailleurs, ce prodige accompli, un ouvrage qui les décrirait tous n'aurait pas la valeur pratique d'un manuel (1). » Ce qu'a voulu avant tout l'auteur, c'est de fournir aux spécialistes, aux commençants et aux amateurs un ouvrage leur

(1) AUG. LAMEERE, *Manuel de la Faune de Belgique*, t. I. Préface.

permettant de s'orienter parmi les espèces que l'on rencontre plus ou moins fréquemment, qui impriment à la Faune sa physionomie particulière, en leur donnant le moyen d'arriver, sans trop de difficultés, à la détermination de ces formes.

L'auteur a voulu que son *Manuel* embrassât tous les embranchements du Règne animal et non pas seulement les animaux supérieurs; mais il a, d'autre part, écarté « toutes les raretés assez nombreuses dont la découverte, à de longs intervalles ou dans une localité déterminée, fait seulement la joie de quelques amateurs (1) ».

A-t-il bien fait d'en agir ainsi? Tous ceux que nous rangeons sous la dénomination de spécialistes, qui s'occupent de collectionner, en vue d'étendre nos connaissances faunistiques, et se consacrent, à cet effet, à l'étude de l'un ou l'autre groupe du Règne animal, regretteront certes la lacune voulue de l'ouvrage de M. Lameere. Il eût été incontestablement fort utile de se trouver en possession d'un ouvrage énumérant toutes les formes rencontrées jusqu'ici dans notre pays, et permettant d'arriver facilement à les déterminer. Mais qui ne voit que la réalisation d'une pareille entreprise eût nécessairement enlevé à l'ouvrage son caractère de manuel pratique?

Tel qu'il sera, l'ouvrage comprendra trois volumes de 600 à 800 pages chacun. Combien en eût-il fallu pour traiter comme le sont celles qui y sont énumérées, toutes les espèces qui ont été passées sous silence en raison de leur rareté?

(1) AUG. LAMEERE, *Manuel de la Faune de Belgique*, t. I. Préface.

Au surplus, toute l'ordonnance de l'ouvrage, les innombrables tables dichotomiques dont les termes scientifiques sont exclus, dans la limite du possible, les indications fournies par l'auteur dans son introduction, indiquent clairement que le *Manuel* s'adresse surtout à ceux qui, se sentant du goût pour l'histoire naturelle, étudiants, instituteurs, élèves de l'enseignement moyen, zoologistes débutants ou amateurs, ont besoin d'un guide, d'une direction, d'un livre pratique, leur permettant d'arriver par leurs propres moyens à déterminer les animaux qu'ils peuvent rencontrer.

Il cherche à initier les débutants aux méthodes en usage pour la récolte, la conservation, l'élevage des animaux; il leur fait entrevoir que nos connaissances en matière de systématique, de géographie animale, d'éthologie surtout, sont encore fort incomplètes; que quiconque, ayant appris à observer, peut en arriver rapidement à collaborer aux progrès de la Zoologie systématique belge.

Les tables dichotomiques aussi bien que les diagnoses sommaires des groupes, voire même celles des genres et des sous-genres, témoignent généralement d'une érudition très étendue et d'une rare sagacité. Il a fallu, pour arriver à produire le *Manuel*, se livrer à un labeur considérable dont aucun autre zoologiste belge, peut-être, n'eût été capable.

L'ouvrage est appelé à rendre les plus grands services; il ne sera plus possible désormais de publier une contribution quelconque à la connaissance de la Faune de la Belgique, sans recourir au *Manuel* de Lameere: on pourra le perfectionner, le compléter et l'étendre; mais il est et restera un ouvrage fondamental, qui figurera avec hon-

neur, à côté de la *Flore* de Crépin, dans la bibliothèque de tous ceux qui, en Belgique, s'intéressent à l'Histoire naturelle.

On peut reprocher à l'auteur d'avoir introduit dans la classification et dans la nomenclature de très nombreuses innovations, exprimant des convictions personnelles, mais qui sont loin d'être généralement adoptées ; on est autorisé à penser que ces innovations, quel qu'en puisse être le bien fondé, ne sont pas à leur place dans un manuel destiné à être mis dans les mains de commençants, d'amateurs, voire même de zoologistes s'occupant de recherches faunistiques locales ou d'observations éthologiques ; il eût été préférable de voir employer pour désigner les embranchements, les classes, les ordres, etc., les dénominations universellement connues et généralement adoptées. Mais il est incontestable d'autre part que ce défaut donne à l'œuvre de M. Lameere un caractère plus personnel, plus original et, à certains égards, plus scientifique.

On peut lui reprocher aussi de n'avoir pas attribué une importance suffisante à la bibliographie : des constatations douteuses, voire même de simples présomptions, sont présentées avec le même degré de certitude que les faits les mieux établis. C'est ainsi que, sur la foi d'observations faites dans des pays voisins, l'existence en Belgique de beaucoup d'espèces qui n'y ont jamais été directement observées, est présentée comme une certitude. Je citerai comme exemple le groupe des Nématodes libres.

Il eût été utile de faire suivre pas mal de noms d'un point d'interrogation ; peut-être eût-il été bon de citer, de préférence à des espèces problématiques, des formes uniquement exclues en raison de leur peu de fréquence,

mais néanmoins positivement reconnues comme faisant partie de notre Faune.

Ces critiques tendent à prouver que le *Manuel de la Faune de Belgique* n'est pas une œuvre parfaite; on n'en sera pas moins unanime à reconnaître que, telle qu'elle est, elle mérite les plus grands éloges en même temps que les félicitations de tous ceux qui, en Belgique, s'occupent de zoologie locale.

C'est pourquoi je propose à la Classe de lui attribuer le prix de Selys Longchamps. »

Rapport de M. F. Plateau, deuxième commissaire.

« Je me rallie très volontiers aux conclusions des rapports de mes savants confrères MM. Van Beneden et Fraipont, qui proposent de décerner le prix de Selys Longchamps à M. Aug. Lameere pour son *Manuel de la Faune de Belgique*, œuvre considérable et d'une grande utilité.

Je tiens cependant à ajouter quelques observations.

Il est d'usage, et ce n'est que stricte justice, que, dans des rapports concernant des concours, on mentionne ceux des ouvrages qui, à défaut de l'œuvre couronnée, auraient pu mériter une distinction. C'est à ce titre que je crois devoir citer un travail dont l'existence semble avoir échappé aux deux autres commissaires; je veux parler du *Catalogue raisonné des Microlépidoptères de Belgique* récemment publié par M. le baron de Crombrugghe de Picquendaele.

Lorsqu'en 1844 de Selys Longchamps fit paraître son *Énumération des Insectes lépidoptères de Belgique*, il men-

tionna 362 Microlépidoptères. M. de Crombrugghe est arrivé à tripler ce chiffre et à indiquer, avec certitude, 1,041 espèces pour lesquelles il renseigne les localités de capture, les plantes sur lesquelles vivent les chenilles qu'il a eu la patience d'élever dans un grand nombre de cas, enfin la bibliographie complète. Ce catalogue raisonné est donc un document de réelle valeur et l'un des travaux faunistiques importants concernant notre pays.

Je désire ensuite faire remarquer que mon adhésion aux conclusions du premier et du troisième commissaires n'implique en aucune façon mon approbation de certaines idées de M. Lameere en fait de classification zoologique.

Je ne conçois pas que, comme le fait l'auteur du *Manuel*, on ne considère comme animaux que les Métazoaires et qu'on supprime d'un trait de plume les Protozoaires ou animaux monocellulaires.

Je sais très bien et j'enseigne que, dans cet embranchement des Protozoaires, ont été rangées beaucoup de formes de transition voisines des Protophytes; mais, d'un autre côté, dans chacune des subdivisions des Protozoaires se rencontrent des êtres, comme les Infusoires, par exemple, tellement différenciés, offrant des réactions, un mode d'alimentation, des procédés de capture de proies, etc., si proches de ce qu'on constate chez les Métazoaires inférieurs, que leur retranchement du règne animal est inacceptable.

Non seulement cela est inacceptable, mais, dans le cas actuel, cela constitue un danger. En effet, tous ceux de nos jeunes naturalistes, et ils seront nombreux, qui prendront exclusivement comme guide le *Manuel* de M. Lameere en arriveront à considérer comme absolu-

ment négligeable l'étude d'un des grands groupes de la nature.

Comme professeur de zoologie, je proteste contre pareille tendance et suis heureux d'avoir l'occasion de rappeler qu'à l'Université de Gand, au moins, l'embranchement des Protozoaires est étudié théoriquement et pratiquement, avec tous les développements que comporte un enseignement universitaire sérieux, la connaissance de ce groupe constituant pour nos étudiants en sciences naturelles et en médecine une excellente préparation à la cytologie, à l'histologie et à l'embryologie. »

Rapport de M. Julien Fraipont, troisième commissaire.

« Le *Manuel de la Faune de Belgique* d'Auguste Lameere, auquel il ne manque plus que quelques feuilles d'impression pour être complet, représente un énorme labeur. Il est destiné à rendre aux amateurs d'histoire naturelle et aux débutants zoologistes des services équivalents à ceux que la *Flore de Belgique* de Crépin a rendus aux botanistes. Un tel ouvrage, conçu et exécuté sur un tel plan (procédé des tables dichotomiques) manquait complètement et il est venu combler une véritable lacune.

Je crois devoir faire miennes les critiques formulées par les premiers commissaires concernant la reproduction de certaines listes d'animaux (les Nématodes marins, par exemple), observés chez nos voisins et dont une partie n'ont pas encore été rencontrés chez nous, concernant surtout les innovations de l'auteur en matière de classification. Dans un livre destiné à des commençants, à des amateurs ou des zoologistes non au courant des travaux

et opinions de M. Lameere sur la nomenclature zoologique, j'aurais de beaucoup préféré voir conserver pour les embranchements, les classes et les ordres, les dénominations universellement connues et adoptées dans nos traités classiques de zoologie. Je reproche à l'auteur la suppression des Protozoaires et l'introduction dans son *Manuel* de nombreuses dénominations nouvelles et personnelles de groupes absolument incompréhensibles pour la plupart de ses lecteurs. Les désignations de plus d'une de ses grandes divisions sont déconcertantes, même pour les zoologistes.

On pourra trouver aussi dans les trois gros volumes du *Manuel* de Lameere plus d'une imperfection de détail; telle ou telle diagnose inexacte ou incomplète; telle espèce renseignée comme rare alors qu'elle est abondante dans certaines localités du pays; telle espèce omise, parce que rare pour l'auteur, alors qu'il en a cité d'autres plus rares. Mais ce sont là des imperfections bien pardonnables, quand on se rend compte de la difficulté de la tâche entreprise pour la première fois par M. Lameere.

Je pense que le *Manuel de la Faune de Belgique*, malgré les réserves formulées plus haut, est assurément le meilleur ouvrage sur notre Faune paru du 1^{er} mai 1901 au 1^{er} mai 1906, et je propose à la Classe de décerner à M. Aug. Lameere le prix de Selys Longchamps. »

Le prix de *deux mille cinq cents francs* est décerné à M. Auguste Lameere, membre de l'Académie.

PRIX FRANÇOIS DERUYTS.

(Première période, mai 1902 – mai 1906.)

Rapport de M. Neuberg, premier commissaire.

« D'après le règlement, un prix de 1,200 francs peut être décerné au savant ou au corps de savants qui a fait faire, pendant cette première période, quelque progrès à la géométrie supérieure synthétique ou analytique. Sont seuls admis au concours les travaux imprimés ou manuscrits d'auteurs belges ou naturalisés; les travaux imprimés doivent avoir été publiés après le 1^{er} janvier 1902.

L'Académie a reçu pour le concours, de la part de M. Stuyvaert, aujourd'hui répétiteur à l'Université de Gand :

1° Un ouvrage imprimé de viii-72 pages in-8°, portant le millésime 1902 et intitulé : *Étude de quelques surfaces algébriques engendrées par des courbes du second et du troisième ordre*. — Dissertation inaugurale présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Gand, pour l'obtention du grade de docteur spécial (Gand, Ad. Hoste);

2° Un manuscrit de 236 pages in-4°, intitulé : *Cinq études de géométrie analytique*.

Je désignerai dans la suite de ce rapport ces deux mémoires par les mots *Dissertation* et *Manuscrit*.

M. Stuyvaert a déjà fait paraître dans nos publications des travaux qui révèlent un géomètre doué d'une grande sagacité et parfaitement au courant de la géométrie supérieure, entre autres une étude : *Sur les connexes dans l'espace*, qui a mérité une mention très honorable au concours de la Classe des sciences pour 1899. Les *Comptes*

rendus de l'Académie des sciences de Paris, les *Nouvelles Annales de mathématiques*, *Mathesis*, les *Mémoires de la Société royale des sciences de Liège*, les *Comptes rendus du Cercle mathématique de Palerme* renferment également de lui plusieurs travaux dignes d'attention.

La *Dissertation* a été considérée, à juste titre, par la Faculté des sciences de Gand comme remplie d'une foule de résultats nouveaux que l'auteur établit le plus souvent par des méthodes qui lui sont propres. Cette appréciation élogieuse me permet de me borner ici à une analyse sommaire de ce travail.

La théorie des surfaces engendrées par des courbes, planes ou gauches, d'ordre supérieur, a jusqu'ici peu occupé les géomètres, et les méthodes d'investigation sont, pour ainsi dire, encore à créer dans ce domaine peu exploré. M. Stuyvaert a apporté une contribution importante au développement de cette théorie.

Dans une note présentée à l'Académie royale de Belgique, il avait déjà étudié le système des plans qui coupent des lignes données de l'espace en six points d'une conique; il y détermine la classe de l'enveloppe de ces plans et indique de nombreuses conséquences relatives à des systèmes simplement infinis de coniques. Cette note, remaniée, condensée et complétée en quelques endroits, se retrouve dans le chapitre I^{er} de la *Dissertation*.

Le chapitre II traite de certaines surfaces algébriques engendrées par des systèmes de coniques. Nous signalons particulièrement l'étude très complète d'une surface unicursale du huitième ordre, engendrée par une conique qui s'appuie sur cinq droites données (*directrices*) et dont le plan passe par une droite fixe (*axe*). L'auteur cherche

l'équation de la surface, exprime les coordonnées de ses points en fonction de deux paramètres variables, indique la représentation plane et examine les hypothèses particulières sur la situation mutuelle des directrices et de l'axe qui abaissent l'ordre de la surface.

Le chapitre III a pour objet les propriétés de la gerbe linéaire G des cubiques gauches C_3 qui ont en commun trois bisécantes et deux points; cette gerbe, définie par les équations

$$\frac{\alpha a_x}{b_x} = \frac{\alpha' a'_x}{b'_x} = \frac{\alpha'' a''_x}{b''_x},$$

où α , α' , α'' sont des paramètres variables, comprend comme cas particuliers deux systèmes dont la parenté était inconnue, savoir l'ensemble des cubiques gauches passant par cinq points donnés (*gerbe de Reye*) et celui des cubiques qui admettent, de la même manière, un même tétraèdre d'osculation (*gerbe de Sturm*). Signalons rapidement quelques-unes des questions traitées dans ce chapitre.

L'auteur étudie les cubiques C_3 qui dégénèrent en une conique et une droite ou en trois droites. Les cubiques de G qui rencontrent une droite donnée g , engendrent une surface unicursale du 6^e ordre qui a pour courbe double la cubique de la gerbe dont g est une bisécante; cette surface admet une seconde génération par des cubiques gauches C'_3 .

Les bisécantes des cubiques C_3 qui s'appuient sur une même droite g , appartiennent à un complexe du 6^e degré; les bisécantes issues d'un même point rencontrent les courbes correspondantes sur une surface du quatrième ordre. Le lieu des points de contact des tangentes menées d'un point fixe aux cubiques C_3 est une

courbe du septième ordre, et ceci permet d'étudier le complexe des tangentes; le lieu des points d'osculation des plans osculateurs menés par un même point est une surface du septième ordre.

Cette courte analyse de la *Dissertation* montre que M. Stuyvaert a su développer magistralement son sujet et aborder avec succès une foule de questions nouvelles.

Son travail mérite d'être cité à côté des travaux analogues de Koenigs, Weyr, Hierholzer, Reye, R. Sturm et Humbert.

J'aborde l'examen du *Manuscrit* dont une analyse proportionnée à sa valeur dépasserait les limites d'un simple rapport. Qu'il me suffise de parler ici de la première étude.

Ce mémoire développe la thèse suivante, annexée à la *Dissertation* :

« La géométrie, en appliquant la théorie de l'élimination entre deux équations algébriques, n'utilise guère que la condition d'existence d'une seule racine commune. Les conditions pour que les équations aient plus d'une racine commune peuvent donner aussi des résultats géométriques intéressants. »

La recherche de ces conditions pourrait être appelée *surélimination*, et tel pourrait être aussi le titre du *Manuscrit*.

Voici les titres des cinq études de géométrie analytique :

I. Applications géométriques de la théorie des matrices.

II. Congruences de variétés algébriques annulant des matrices.

III. La théorie des matrices dans l'espace réglé.

IV. Sur une forme doublement quadratique binaire et symétrique.

V. Quadrilatères de Steiner dans certaines courbes et surfaces algébriques.

Les cinq études pourraient se transformer facilement en autant d'articles indépendants; une partie de la dernière a même déjà paru, en 1905, dans les *Nouvelles Annales de mathématiques*. Les trois premières contiennent l'exposé des principes. La quatrième doit être considérée comme une introduction à la cinquième; toutes deux sont des applications moins immédiates des théories du début.

Pour caractériser brièvement la valeur du *Manuscrit*, je ne puis mieux faire que d'emprunter à l'avant-propos les lignes suivantes :

« Qu'il s'agisse d'élimination simple ou de surélimination, le résultat conduit à l'évanouissement d'une matrice rectangulaire ou d'un déterminant. Ce mode d'écriture matérialise en quelque sorte la génération d'êtres géométriques par des formes projectives; les détails de structure d'une matrice correspondent à des propriétés de la variété qu'elle représente.

» Cette notation souligne à la fois l'analogie et les différences entre le symbolisme algébrique et le langage synthétique; si ce dernier oblige à serrer de près les problèmes particuliers, le premier, par contre, ouvre aux recherches un champ plus étendu. »

La surélimination d'une inconnue entre deux équations conduit à évaluer à zéro une matrice à n lignes et $n + 1$ colonnes. Si les éléments de la matrice sont des

formes ternaires ou quaternaires, on a respectivement la représentation d'un nombre fini de points ou celle d'une courbe gauche.

La première Étude débute par quelques généralités relatives à ces courbes gauches. Cette partie du *Manuscrit* présente, il est vrai, des points de contact avec un beau mémoire de M. Giambelli. Cependant, les premières recherches de M. Stuyvaert sont contemporaines de celles du géomètre italien et notre compatriote poursuit, d'ailleurs, un autre but en s'attachant de préférence à des cas particuliers, à des résultats concrets et simples.

Je n'entre pas dans des détails sur le paragraphe intitulé : *Généralités sur les matrices*; cette matière est très bien traitée, mais ne se prête guère à une analyse sommaire.

Ces prémisses sont suivies d'une étude assez détaillée de quelques courbes représentées par des matrices et dont quelques-unes ont été étudiées déjà par la géométrie projective. L'auteur réunit ces courbes dans une étude d'ensemble et en signale des généralisations. Il montre quels procédés d'élimination donnent naissance à des matrices et quel usage on peut faire de la théorie qu'il a développée, pour déterminer les éléments singuliers des lieux géométriques et des enveloppes.

La première courbe traitée ici est la cubique gauche représentée par les relations

$$\begin{vmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a'_x & b'_x & c'_x \end{vmatrix} = 0,$$

où $a_x, b_x, \dots$ représentent des formes linéaires quaternaires quelconques. Le réseau des quadriques circon-

scrites à cette cubique est représenté par l'équation

$$\begin{vmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ a_x & b_x & c_x \\ a'_x & b'_x & c'_x \end{vmatrix} = 0,$$

α, β, γ désignant des paramètres variables. C'est en considérant des déterminants ou des matrices dont les éléments sont des paramètres variables ou des formes linéaires quaternaires que l'auteur retrouve avec facilité des propriétés déjà connues ou découvre de nouveaux théorèmes sur les cubiques gauches.

M. Stuyvaert revient ensuite sur une courbe du sixième ordre déjà étudiée par M. Schur et représentée par les relations

$$\begin{vmatrix} a_x & b_x & c_x & d_x \\ a'_x & b'_x & c'_x & d'_x \\ a''_x & b''_x & c''_x & d''_x \end{vmatrix} = 0.$$

Son travail, bien qu'il ne renferme pas de vérités nouvelles, a ce grand mérite qu'une bonne partie de ses raisonnements s'applique à la matrice de l lignes et $l + 1$ colonnes.

L'évanouissement d'une matrice à quatre lignes et cinq colonnes de formes linéaires représente une courbe du dixième ordre, rencontrée aussi par M. Schur. Les relations

$$\begin{vmatrix} a_x^2 & b_x & c_x \\ a'^2_x & b'_x & c'_x \end{vmatrix} = 0,$$

où a_x^2, a'^2_x sont des formes du deuxième ordre, repré-

sentent une courbe gauche étudiée déjà à un autre point de vue par M. Timerding. Les relations

$$\left\| \begin{array}{ccc} a_x^2 & b_x^2 & c_x^2 \\ a_x'^2 & b_x'^2 & c_x'^2 \end{array} \right\| = 0$$

définissent une courbe du septième ordre qui avait déjà été rencontrée par M. Stuyvaert dans sa *Dissertation*.

Ces courbes, ainsi que quelques autres définies par des matrices dont les éléments sont des formes linéaires ou quadratiques, sont étudiées ici au moyen d'une même méthode originale et servent de simples exemples d'application des formules préliminaires.

L'auteur passe ensuite à l'étude de la courbe Jacobienne d'un réseau de surfaces défini par les équations $u = 0$, $v = 0$, $w = 0$; cette courbe est représentée par les relations

$$\left\| \begin{array}{cccc} u_1 & u_2 & u_3 & u_4 \\ v_1 & v_2 & v_3 & v_4 \\ w_1 & w_2 & w_3 & w_4 \end{array} \right\| = 0,$$

l'indice marquant la dérivée par rapport à l'une des variables x_1, x_2, x_3, x_4 . Il en détermine le genre et signale quelques propriétés.

Une question intéressante est de savoir quelles courbes gauches peuvent être représentées par des matrices; car ce mode de représentation fait connaître rapidement l'ordre et le genre de la courbe, les modes de génération, les surfaces circonscrites d'ordre le moins élevé, des courbes multiséchantes, des groupes de points remarquables, etc. Le manuscrit renferme quelques indications sur cette question.

Les problèmes des lieux géométriques et des enveloppes donnent souvent lieu à des questions assez déli-

cates que M. Stuyvaert a résolues avec une grande habileté. Si ces problèmes se résolvent par l'élimination d'un paramètre entre deux équations, il s'agit d'interpréter le résultat d'une surélimination. On devine que cette opération donne des singularités de la figure, mais il importait d'examiner la chose de près pour démêler les cas particuliers et les exceptions possibles.

Il me reste encore à signaler, dans cette Étude, qui ne comprend pas moins de 90 pages, les chapitres relatifs aux multisécantes des courbes rationnelles, aux coniques multisécantes des courbes gauches, à l'élimination de deux ou plusieurs inconnues et à leur application à l'espace à quatre dimensions.

En résumé, la *Dissertation* et le *Manuscrit* se rapportent à des parties difficiles et jusqu'ici peu développées de la géométrie analytique et de la géométrie synthétique. Ces travaux enrichissent la science de résultats et de méthodes qui présentent à la fois de la nouveauté et de l'intérêt. Il est à souhaiter que l'Académie reçoive, pour les périodes suivantes du prix François Deruyts, des mémoires de la même importance, montrant que les Belges cultivent la géométrie avec un succès remarquable.

Les recherches de M. Stuyvaert faisant faire à la géométrie des progrès signalés, je propose volontiers à la Classe des sciences de lui décerner le prix François Deruyts pour la période mai 1902-mai 1906. »

MM. A. Dumoulin et G. Le Paige se rallient volontiers aux conclusions du premier commissaire.

La Classe décerne le prix de *douze cents francs* à M. Modeste Stuyvaert, répétiteur à l'Université de Gand.

RAPPORTS.

Sur le rapport verbal de MM. Fredericq et Vanlair, le *Bulletin* renfermera une note de M. Demoor sur le *Rôle de la pression osmotique dans les fonctions du foie, des poumons et des reins*.

Sur le rapport verbal de MM. Fredericq et Jorissen, la Classe décide l'impression, dans le même recueil, d'une note de M. Hougardy sur l'*Existence d'une kinase dans le lait de vache*.

COMMUNICATIONS ET LECTURES.

Observations au sujet de l'action du pentachlorure et du pentabromure de phosphore sur les éthers du phénol;
par Louis Henry, membre de l'Académie.

Le *Bulletin* de la séance de notre Classe du 4 décembre 1869 (*) renferme une note, dont je suis l'auteur, intitulée : *Recherches sur les dérivés étherés des acides et des alcools polyatomiques*.

Cette note constitue la seconde et la troisième partie d'une série de recherches publiées sous ce titre général. La troisième partie a pour objet : *Les dérivés étherés du phénol phénolique*.

J'y fais connaître que le pentachlorure PCl_5 et le pentabromure de phosphore PBr_5 réagissent sur les *éthers du phénol*, oxy-méthylique $\text{H}_5\text{C}_6 - \text{OCH}_3$ et oxy-éthylque

(*) Tome XXVIII, 2^e sér., p. 552.

$\text{H}_5\text{C}_6 - \text{OC}_2\text{H}_5$, tout autrement que sur le *phénol lui-même* $\text{H}_5\text{C}_6 - \text{OH}$, en ce sens que les composants étherés - OCH_3 et - OC_2H_5 sont respectés et que c'est le groupement *phényle* lui-même H_5C_6 qui subit l'action substitutive du chlore ou du brome, pour devenir ClH_4C_6 ou BrH_4C_6 . Il se forme en même temps, soit de l'acide HCl et du trichlorure PCl_3 , soit de l'acide HBr et du tribromure PBr_3 .

J'obtins ainsi les *phénols méthylique* et *éthylrique monochlorés*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} - \text{OCH}_3$ et $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} - \text{OC}_2\text{H}_5$, qui n'avaient pas encore été signalés, et le *phénol méthylique monobromé* $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} - \text{OCH}_3$, que l'on avait déjà préparé, mais d'une autre manière.

Il n'était pas inutile de faire à cette époque cette constatation, parce qu'en général on admettait que cette réaction devait se faire en un sens opposé. Peu de temps auparavant, en effet, à ce que je lis dans ma note de 1869, M. Ladenburg avait fait réagir le pentachlorure de phosphore sur l'*anéthol* $\text{H}_4\text{C}_6 - (\text{OCH}_3) - \text{C}_5\text{H}_5$, dans le but d'obtenir de l'*allyl-benzine monochlorée* $\text{C}_5\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, à côté du chlorure de méthyle $\text{H}_5\text{C} . \text{Cl}$ et de l'oxy-chlorure de phosphore (*). Et dans son grand *Traité de chimie organique*, Kekulé s'exprimait comme suit au sujet des produits étherés dont je viens de parler : « L'action du pentachlorure de phosphore — sur ces corps — n'a pas encore été examinée; il est à prévoir que l'on obtiendra avec l'*ANISOL* ou *phénol méthylique*, du chlorure de méthyle et de la *benzine monochlorée* (**). »

(*) *Berichte*, etc., t. II, p. 371, année 1869.

(**) KEKULÉ, *Lehrbuch der organischen Chemie*, t. III, p. 74, fasc. I, année 1867.

Or, voici ce qui se passe en ce moment à ce sujet : dans le n° 16 du *Bulletin de la Société chimique de Berlin* pour 1906, que j'ai reçu le 12 de ce mois, se trouve un mémoire de deux chimistes allemands, MM. W. Autenrieth et Paul Mühlninghaus, intitulé : *De l'action du pentabromure et du pentachlorure de phosphore sur les alkyl-éthers du phénol* (*).

Je lis, à la première page de ce mémoire, ces lignes qui le résument :

« Phosphorpentabromid und Phosphorpentachlorid wirken auf Phenolalkyläther, entweder schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade, sehr lebhaft ein, indem *unter reichlicher Entwicklung von Halogenwasserstoff neben Phosphortribromid bezw. Phosphortrichlorid im Benzolkern bromirte bezw. chlorirte Phenoläther entstehen*. Die Reaction verläuft hierbei ausschliesslich im Sinne der folgenden Gleichung :



On voit que tout cela se trouve rapporté de la manière la plus explicite dans ma notice de 1869.

Si je vois avec plaisir mes constatations expérimentales d'autrefois recevoir une confirmation aussi complète, mais sans doute bien tardive, j'ai lieu de m'étonner qu'elles aient échappé à l'attention de ces auteurs, car elles sont mentionnées aussi dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*. Sauf les analyses des produits obtenus,

(*) Page 4098.

ma note du *Bulletin* de l'Académie de Belgique s'y trouve reproduite presque intégralement (*). Voici, en effet, comment je m'exprime dans cet article des *Berichte* :

« Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid und Phosphorbromid auf die Phenoläther, bleiben die Gruppen CH_3O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ unangegriffen; PCl_5 und PBr_5 verhalten sie wie gemische von PCl_3 und freiem Cl_2 oder von PBr_3 und Br_2 . es bilden sich PCl_5 und PBr_5 , die überdestilliren und monochlor oder monobromphenoläther neben HCl oder HBr .

» Diese Reactionen verlaufen glatt, die Einwirkung findet erst in der wärme statt, so dass die Operation einer von Phenoläther mit PCl_3 oder PBr_3 gleichkommt. »

Il n'est pas inutile que j'ajoute qu'au tome II du grand *Traité* de Beilstein, 3^e édition, page 669, l'oxyde de méthyl-phényl-monochloré se trouve indiqué comme suit :

« $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$... aus Anisol und PCl_5 (**). »

Je sais qu'à l'époque actuelle, au milieu de l'activité intense qui règne dans le domaine de la chimie expérimentale, l'érudition la plus attentive peut être mise en défaut. On reconnaîtra toutefois qu'il se présente des cas où il n'est pas malaisé de se renseigner exactement et complètement. Ce qui m'empêche de dire qu'il en était ainsi dans la circonstance présente, c'est que le fait que j'ai relevé et rappelé à l'attention des chimistes

(*) *Berichte*, etc., t. II, pp. 710 et 711 (séance du 13 décembre 1869).

(**) HENRY, *Berichte*, II, p. 710.

semble perdu dans « Beilstein » ; il est déjà fort ancien, puisqu'il remonte à *trente-sept* ans ; à mon sens, il n'en est que plus intéressant.

MM. Autenrieth et Mühlinghaus ont mis en réaction d'autres éthers encore que ceux du *phénol proprement dit*. C'est un point dont je n'ai pas à m'occuper ici.

Sur le choix d'une langue auxiliaire internationale ;
par P. Mansion, membre de l'Académie.

La question du choix d'une langue auxiliaire internationale va très probablement entrer dans une phase décisive en 1907.

La Délégation pour l'adoption d'une pareille langue comprend aujourd'hui les représentants de plus de *deux cent cinquante* Sociétés savantes et Associations professionnelles de tous pays ; elle a reçu l'adhésion de plus de *mille* membres des Académies et des Universités.

Forte de ce double appui, elle va s'adresser, conformément à ses statuts, à l'Académie impériale de Vienne pour la prier d'inscrire la *question de la langue auxiliaire internationale* à l'ordre du jour de la prochaine assemblée de l'Association internationale des Académies, qui se tiendra à Vienne, le 29 mai 1907.

Si l'Académie impériale de Vienne agréé la demande de la Délégation, elle transmettra la question, au moins trois mois à l'avance, aux autres Académies associées. Comme il importe que ces corps savants soient prévenus de la démarche de la Délégation, celle-ci m'a demandé de vouloir en entretenir la Classe des sciences

de l'Académie royale de Belgique, en remplacement du regretté général De Tilly, et c'est ce que je fais en ce moment.

Je dépose sur le bureau les documents nouveaux relatifs aux progrès récents de la Délégation : liste des Sociétés adhérentes; liste des adhérents, membres des Académies et des Universités.

La possibilité d'une langue auxiliaire internationale pouvant servir aux relations habituelles de la vie sociale, aux échanges commerciaux et aux rapports scientifiques, ne peut plus faire de doute : l'*expérience* prouve que l'on peut communiquer très aisément, oralement ou par écrit, et étendre considérablement le cercle de ses relations, sans se donner beaucoup de peine, en ayant recours à une langue artificielle, simple, régulière et facile à apprendre, comme il y en a déjà plusieurs, l'espéranto, le latin sans flexion de Peano, etc.

Pour les Académies, la question de la langue auxiliaire internationale se pose en 1907 de la manière suivante : Vaut-il mieux que ce soit l'*Association internationale des Académies* qui fasse le choix de cette langue auxiliaire et en assure la rapide diffusion, grâce à son immense autorité scientifique? ou, se désintéressant de la question, est-il préférable qu'elle en abandonne la solution à la Délégation elle-même? Personnellement, nous préférons que la décision fût prise par l'Association internationale des Académies; mais, si même celle-ci s'abstient, nous sommes persuadé que le choix d'une langue auxiliaire internationale se fera très prochainement.

Rôle de la pression osmotique dans les fonctions du foie, des poumons et des reins (1); par Jean Demoor, professeur à l'Université de Bruxelles, avec la collaboration de M^{lle} Peisser et de MM. Breuer, Hendrix et Renauld, étudiants en médecine.

Dans des recherches publiées en 1904 (2), nous avons utilisé la méthode pléthysmographique pour déterminer la pression osmotique de la cellule du foie. Comme ce procédé permet l'analyse des variations de la pression cellulaire au cours du fonctionnement des tissus, il nous parut intéressant de le faire servir tel quel, ou après modification, à l'étude de la physiologie de divers organes du corps.

La présente « note préliminaire » résume les expériences poursuivies sur le *foie*, le *poumon* et le *rein*, à l'aide du pléthysmographe et de diverses techniques dont l'intervention fut suggérée au cours du travail.

(1) Extrait d'un mémoire couronné par la Classe des sciences, dans la séance du 14 décembre 1906.

(2) J. DEMOOR, *Les variations de la pression osmotique des cellules hépatiques*. (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE MÉDECINE DE BELGIQUE, séance du 26 novembre 1904.)

I.

**Recherches sur le rôle et la signification de la
pression cellulaire dans le foie.****I. — EXPÉRIENCES FAITES PAR LA MÉTHODE PLÉTHYSMO-
GRAPHIQUE SIMPLE.**

La pléthysmographie du foie est théoriquement très facile à réaliser; pratiquement elle offre cependant beaucoup de difficultés. Mais en suivant la technique que nous avons détaillée en 1904, on parvient à faire circuler, à température constante et sous une même pression, des solutions salines de concentrations diverses dans le foie isolé et suspendu dans un pléthysmographe à vaseline liquide. L'enregistrement des changements de volume subis par l'organe au cours d'une telle circulation est facile à obtenir dans ces conditions.

Les tracés recueillis de cette manière montrent que, pour des solutions de NaCl de concentrations comprises entre 0.6 % et 1.2 %, le foie gonfle quand le liquide de lavage a une pression inférieure à celle de la solution qui passait antérieurement, et dégonfle dans le cas inverse.

Le changement volumétrique se manifeste rapidement à chaque substitution d'un liquide à un autre; dès qu'il est réalisé, l'organe conserve des dimensions constantes.

L'allure de ces réactions est telle, que nous avons admis antérieurement qu'elles sont la conséquence d'une sensibilité des cellules hépatiques à la pression osmotique. Ces cellules, essentiellement semi-perméables, absorberaient ou abandonneraient de l'eau, selon que la solution qui les baigne a une pression inférieure ou supérieure à celle qui leur est propre. En s'adaptant,

elles changeraient de dimensions et, par le fait même, entraîneraient la modification du volume de l'organe.

Cette explication, quoique très vraisemblable, n'est cependant qu'hypothétique. Il faut donc tenter d'en donner une preuve expérimentale.

II. — RECHERCHES AU MOYEN DE LA MÉTHODE D'ANALYSE CRYOSCOPIQUE DES SOLUTIONS, A L'ENTRÉE ET A LA SORTIE DU FOIE.

Si l'idée émise pour expliquer les changements de volume du foie est exacte, il faut que la solution d'irrigation ait changé de composition après son passage dans le tissu, du moins pendant toute la durée de la phase d'adaptation de ce dernier. Elle doit être, selon le cas, plus riche ou moins riche en eau, puisque les cellules lui en cèdent ou lui en empruntent pour réaliser l'équilibre entre leur pression et celle de la solution circulante.

A. — *Première série d'expériences.*

Nous déterminons exactement le Δ des solutions qui entrent et qui sortent du foie au cours d'une circulation artificielle réalisée comme dans les recherches pléthysmographiques. Nous constatons les faits suivants :

Les solutions hypotoniques (NaCl à 0.9 % et 0.7 %) ont, à leur sortie du foie, une pression osmotique supérieure à celle qu'elles avaient lors de leur entrée. Ces solutions se sont donc concentrées, en même temps qu'elles provoquaient, comme nous l'avons vu, un gonflement du foie : il y a donc eu absorption d'eau par les cellules, aux dépens de ces solutions.

La solution 1 % dans une expérience s'est concentrée très légèrement; dans les autres, elle a traversé le foie sans se modifier.

Ces faits prouvent que la cellule hépatique réagit réellement vis-à-vis des pressions osmotiques et que les variations volumétriques du foie étudiées par la pléthysmographie sont l'expression des modifications cellulaires. Cependant deux reproches peuvent être faits à ces recherches.

La masse liquide qui passe au cours de la circulation artificielle est considérable, et à tout prendre, la valeur des échanges entre les cellules et le liquide circulant n'est point énorme. Dans ces conditions, il n'est pas certain que la pression de la solution sortant du foie doive être sérieusement modifiée, alors même qu'en réalité les phénomènes cellulaires ont été très actifs. D'un autre côté, les cellules hépatiques s'adaptent relativement vite en prenant ou en cédant de l'eau à la solution circulante. Le temps pendant lequel le liquide d'irrigation subira un changement de son Δ ne sera donc pas très long, et ainsi une variation réelle du liquide pourra nous échapper.

Prenons donc une autre technique qui nous permette de mieux définir le phénomène déjà mis en évidence dans les premières recherches.

B. — *Seconde série d'expériences.*

Le dispositif pour la préparation et l'irrigation du foie n'est pas modifié; la conduite de l'expérience est seule changée.

Nous faisons passer une solution déterminée dans le foie; à un moment donné, nous interrompons la circula-

tion en fermant pendant une, deux, trois minutes les robinets d'entrée et de sortie du liquide. La solution qui est emprisonnée dans l'organe est donc influencée par les cellules pendant toute la durée de la stase artificielle. Ouvrons maintenant les deux robinets et recueillons une partie du liquide qui a séjourné dans l'organe, pendant que, par un tube de dérivation, nous prenons un échantillon de la solution d'irrigation; nous aurons ainsi des échantillons dont l'analyse sera significative.

La même manœuvre peut être répétée plusieurs fois avec une même solution ou avec des solutions différentes.

Les résultats des analyses démontrent, avant tout, que les solutions 0.7 % et 0.9 % de NaCl se concentrent en passant dans le foie.

Mais un autre fait attire encore l'attention. Il est facile de constater, en effet, que lorsque dans un foie irrigué jusque-là avec une solution de NaCl à 1 %, on fait passer une solution à 0.7 %, le Δ de la solution à la sortie continue à changer pendant de longues minutes, tandis qu'il n'en est pas ainsi quand on substitue plus tard la solution 1 % à la première.

L'adaptation de la cellule à la solution 1 % est donc complète, rapide et facile; elle est difficile et lente, au contraire, pour la solution 0.7 %.

Cette constatation nous paraît importante. Le foie est normalement soumis à l'influence de la pression osmotique du sang, il doit donc avoir une pression cellulaire à peu près équivalente à celle de ce liquide et, dans tous les cas, être essentiellement adapté à cette pression. Nous voyons ici que lorsque nous forçons ses cellules à s'adapter à une pression inférieure à la normale, la réaction est lente, ce qui n'est plus le cas quand on permet

à la cellule de reprendre son allure fonctionnelle régulière. La vitesse de réaction est donc influencée par le sens même dans lequel elle se produit et dépend beaucoup du fait que cette réaction rapproche ou éloigne la cellule des conditions dans lesquelles sa vie s'exerce normalement dans les organes.

Ainsi est démontrée l'intervention, dans la cellule, d'une véritable mémoire de la valeur de la pression osmotique.

L'existence de cette « mémoire organique » est encore prouvée par les données suivantes :

La solution 0.9 % se concentre quand elle passe dans le foie, elle est donc hypotonique. Mais elle se dilue, au contraire, quand l'expérience est faite sur un organe que l'on a préalablement lavé pendant vingt minutes avec la solution de 0.7 %.

Cette expérience démontre d'ailleurs aussi que l'adaptation de la cellule à la pression n'est pas superficielle; elle est, au contraire, profonde et telle qu'elle influence sérieusement la vie ultérieure de l'élément.

III. — RECHERCHES SUR LA VITESSE D'ÉCOULEMENT DES SOLUTIONS QUI TRAVERSENT LE FOIE.

D'après ce que nous venons de constater, le foie gonfle ou dégonfle sous l'influence des solutions, parce que les cellules exagèrent ou diminuent dans ces conditions leur volume propre. S'il en est ainsi, il est probable que la circulation elle-même subira de grandes modifications, car les cellules endothéliales des vaisseaux seront gonflées ou dégonflées et les changements des cellules hépatiques auront modifié les conditions mécaniques dans les espaces périvasculaires. Ainsi la lumière des vais-

seaux sanguins sera changée, et la circulation sera activée ou retardée, suivant que les solutions sont hypotoniques ou hypertoniques. Des recherches dans cet ordre d'idées s'imposaient après les expériences que nous venions de faire, et cela d'autant plus que leur intérêt est grand au point de vue de l'interprétation des phénomènes mécaniques de la circulation. On sait, en effet, que les expériences de Bets et celles de P. Heger ont permis de constater l'étendue des variations de la circulation hépatique en rapport avec la composition du sang de la veine porte, et d'affirmer que ces variations ne s'expliquent pas dans cet organe, non plus d'ailleurs que dans les poumons, par des réactions vaso-motrices locales.

Voici comment nous procédons :

Nous faisons passer successivement dans le foie les diverses solutions salines. Lors de la substitution d'une solution à une autre, nous laissons écouler, par un tube de dérivation placé immédiatement en avant de la canule de la veine porte, 200 à 300 grammes de liquide, quantité très supérieure à la masse de solution contenue dans les tubes compris entre les vases de Mariotte et la canule de la veine porte. Grâce à cette manœuvre, la solution nouvelle arrive dans les vaisseaux hépatiques presque immédiatement après l'ouverture du robinet.

Pendant toute la durée de l'expérience, nous déterminons, de minute en minute, la quantité de solution qui s'écoule en trente secondes par la veine sus-hépatique.

Les résultats obtenus au cours de ces recherches sont très constants : l'écoulement de la solution 1.5 % est plus rapide que celui de la solution 0.6 %, la vitesse d'écoulement de la solution 0.9 % est intermédiaire entre celles des deux autres.

IV. — RECHERCHES SUR LE FOIE MORT.

Nous avons considéré jusqu'ici les variations de volume, les changements du Δ des solutions et les modifications de la vitesse du débit de la circulation comme des conséquences de l'activité cellulaire.

Si cette conception est exacte, nous devons obtenir des résultats absolument différents de ceux que nous avons décrits en expérimentant sur le foie mort.

Expériences :

I. — Sur des foies extraits depuis deux ou trois heures, la substitution d'une solution forte à une autre faible, ou réciproquement, n'influence, en général, pas du tout le volume. Le plus souvent, dans ces cas, il se produit un gonflement progressif et uniforme de l'organe, quelle que soit la solution employée : il y a imbibition.

II. — On peut tuer les cellules hépatiques en les soumettant à l'action du FlNa à 2 %. Expérimentons donc de la manière suivante : Irriguons le foie successivement au moyen des solutions 0.6 % et 1.5 %. Faisons passer le fluorure pendant quelques minutes et reprenons ensuite les lavages avec les solutions salées. Nous constatons, après le passage du fluorure, que :

a) La vitesse d'écoulement n'est plus influencée par la pression osmotique du liquide;

b) Les variations des chlorures et de la pression sont très différentes de ce qu'elles étaient avant l'action du toxique : elles ne sont plus en rapport avec les lois d'adaptation des cellules aux pressions osmotiques.

Il résulte de ces expériences qu'il était logique d'attribuer à l'activité cellulaire les divers phénomènes étudiés et décrits.

Résumé et conclusions.

Il existe dans les cellules hépatiques une sensibilité à la pression osmotique et un pouvoir de réaction vis-à-vis des variations de cette pression.

L'adaptation cellulaire ne comporte pas l'égalité absolue des pressions extra et intracellulaire. Par un véritable compromis physiologique, la pression osmotique et la vitalité de la cellule sont mises d'accord avec les nouvelles conditions physiques d'existence.

Lorsque l'équilibre fonctionnel est réalisé, la cellule est dans un état normal de pression. C'est vers cet état qu'elle tend facilement, et c'est lui aussi qu'elle atteint aisément au cours de ses réactions. Toute adaptation à une autre pression est, au contraire, lente, difficile et reste longtemps incomplète.

II.**Recherches sur le rôle de la pression osmotique des cellules du poumon.****I. — MÉTHODE.**

Comme le poumon ne peut pas être immergé dans un liquide, la méthode pléthysmométrique ordinaire ne lui est pas applicable. Nous avons donc adopté le procédé suivant :

Nous mettons les poumons en expansion par le vide dans la caisse de Ludwig et nous les faisons traverser par des solutions de pressions différentes. Les variations de volume de l'organe modifient la pression négative réalisée dans la caisse, ainsi que la pression positive de

l'atmosphère bronchique. En enregistrant les pressions par l'intermédiaire d'ampoules de Marey, nous sommes renseigné très exactement sur ce que la pression osmotique produit dans le tissu pulmonaire.

L'expérience complète est faite de la manière suivante :

Nous ouvrons largement le thorax de l'animal, incisons le péricarde et jetons rapidement une ligature provisoire sur l'artère pulmonaire, le plus loin possible du cœur.

Nous ouvrons le ventricule droit et par là engageons une canule dans l'artère pulmonaire. Cette canule est mise en rapport avec un flacon renfermant du NaCl 0.9 %; la ligature provisoire de l'artère pulmonaire est enlevée, la circulation avec la solution 0.9 % s'établit aussitôt, et le liquide sort par le ventricule gauche que nous incisons largement.

Par le ventricule gauche nous introduisons une canule dans l'oreillette gauche et la fixons par une ligature.

Nous sectionnons maintenant la veine cave, l'œsophage, l'aorte thoracique et la trachée, enlevons les poumons et fixons une canule dans la trachée.

L'organe est porté dans la caisse de Ludwig. La canule de l'artère pulmonaire est rattachée au tube de la caisse qui est en rapport avec les flacons de Mariotte contenant les solutions; celle de la veine est reliée au tube qui permet l'écoulement du liquide d'irrigation; la canule de la trachée est fixée au tube de la caisse, qui est en rapport avec une ampoule de Marey.

Quand toutes ces connexions sont bien établies, nous fermons hermétiquement l'appareil et y déterminons une raréfaction de l'air en mettant le tube « ad hoc » en

rapport avec deux vases communicants : une ampoule de Marey branchée sur ce tube renseigne le vide relatif réalisé dans la caisse. Pendant que nous déterminons la raréfaction de l'air dans la caisse, nous mettons la trachée en rapport avec l'air extérieur : ainsi nous obtenons l'expansion pulmonaire.

Dès ce moment l'expérience peut commencer. Aussi longtemps que la solution 0.9 % passe, les ampoules indiquant la valeur du vide pleural et de la pression bronchique restent fixes ; dès que d'autres solutions sont substituées à la première, les deux pressions enregistrées changent.

II. — EXPÉRIENCES PAR LA MÉTHODE PLÉTHYSMOGRAPHIQUE MODIFIÉE QUE NOUS VENONS DE DÉCRIRE ET PAR LA MÉTHODE DE DÉTERMINATION DE LA VALEUR DE L'ÉCOULEMENT.

Faisons passer successivement par le poumon des solutions de 0.6 % à 4.4 % de NaCl. Inscrivons les pressions pleurale et bronchique, et déterminons le volume de liquide qui s'écoule en une minute.

Les résultats sont nets.

Les pressions pleurale et bronchique changent à chaque substitution. Elles augmentent quand un liquide hypotonique remplace un liquide hypertonique et réciproquement.

L'allure de la circulation change aussi ; elle est rapide dans les cas de solutions concentrées et lente dans les cas de solutions diluées.

Par l'analyse des chlorures contenus dans les liquides recueillis à l'entrée et à la sortie des poumons, nous con-

statons qu'au début de leur passage, les solutions hypotoniques se concentrent et les hypertoniques se diluent. Au bout d'un certain temps, les solutions passent sans se modifier.

Ces trois ordres de faits s'expliquent facilement par des réactions cellulaires consécutives à l'action des pressions osmotiques.

En effet, quand une solution hypotonique passe sur les cellules, celles-ci lui enlèvent une certaine quantité d'eau et par le fait même la concentrent. Les cellules augmentent de volume et provoquent donc le gonflement de l'organe; ainsi diminue la valeur du vide pleural créé autour de l'organe. Les cellules de l'épithélium bronchique et de l'endothélium vasculaire gonflent et diminuent la lumière des vaisseaux qu'elles limitent; ainsi faiblit le débit de la veine et s'exagère la pression bronchique.

Les solutions hypertoniques ont évidemment une action inverse. Elles drainent les cellules de leur eau, comme le prouve leur dilution à la sortie; elles déterminent donc le dégonflement de l'organe et entraînent par le fait l'exagération du vide pleural; elles diminuent les cellules endothéliales et épithéliales, élargissent les cavités vasculaire et bronchique, et provoquent l'exagération de la circulation et la diminution de la pression bronchique.

III. — EXPÉRIENCES SUR LES POUMONS NON SOUMIS A L'ACTION DU VIDE PLEURAL.

Nous constatons dans les expériences précédentes que le débit de la veine pulmonaire varie sous l'influence des pressions osmotiques des solutions qui irriguent l'organe.

Par les recherches de P. Heger, il a été prouvé que sous une même pression hydraulique dans l'artère pulmonaire, la quantité de sang qui traverse les poumons est d'autant plus considérable qu'ils sont plus dilatés par le vide pleural. Dans ces conditions, nous devons nous demander si l'accélération de la circulation artificielle dans les cas de passage d'une solution hypertonique est due au seul fait que le poumon diminuant de volume et la valeur du vide s'exagérant, les vaisseaux sanguins sont passivement dilatés, et réciproquement dans les cas d'emploi de solutions hypotoniques.

Ce mécanisme intervient : les chiffres des expériences faites avec des valeurs de vide pleural différentes le démontrent. Nous n'insistons pas, car la donnée dont il s'agit est acceptée depuis longtemps en physiologie spéciale.

Mais est-il seul opérant? A cet effet, faisons passer successivement des solutions 0.6 %-1.1 % dans des poumons soumis au vide pleural et à trachée ouverte. Dans ces cas, comme dans les premiers, les solutions hypertoniques rendent la circulation plus rapide, tandis que les hypotoniques la ralentissent. Les changements volumétriques des cellules déterminés par la pression osmotique sont seuls intervenus dans ces circonstances; le réglage de la circulation que nous voyons se produire ainsi est par conséquent d'origine purement locale.

La conclusion est donc la suivante : Les pressions réalisées dans les cavités pleurale et bronchique interviennent pour une part dans le réglage de la circulation pulmonaire; l'état des cellules du tissu pulmonaire intervient pour l'autre part. L'allure physiologique de ces cellules est régie par les conditions réciproques de la pression osmotique.

IV. — EXPÉRIENCES SUR LE POUMON MORT.

Quand on pratique la circulation artificielle à travers un poumon mort, on ne constate plus aucune influence de la pression osmotique du liquide sur la rapidité de l'écoulement, ou sur la concentration du liquide à sa sortie de l'organe.

Lorsqu'une circulation artificielle est continuée pendant quelques heures, il se produit souvent un gonflement progressif de l'organe, même quand le liquide est hypotonique et devrait donc amener un dégonflement. Dans ces conditions, la vitesse d'écoulement diminue et le poumon perd son élasticité, devient œdémateux et dur; au bout de quelque temps le liquide d'irrigation passe par la trachée, d'abord sous la forme d'un liquide fortement fouetté d'air, ultérieurement sous la forme d'un jet régulier.

Dans ces conditions, nous ne sommes plus en présence de phénomènes régis par des cellules semi-perméables et répondant aux lois des réactions osmotiques, mais bien de phénomènes d'imbibition.

V. — CONCLUSIONS.

Le poumon est très sensible à la concentration des liquides qui y passent. Sous l'influence de la pression osmotique, ses cellules se modifient et par le fait même changent les conditions de la circulation dans l'organe.

Les modifications vasculaires pulmonaires observées dans nos expériences ont une double origine : 1° les cellules, en changeant de volume, font varier la lumière

des vaisseaux; 2° les cellules du poumon, en augmentant ou en diminuant, influencent le volume de l'organe; par le fait même, les pressions pleurale et bronchique sont modifiées et réagissent sur le mécanisme de la circulation.

Nous attirons l'attention sur l'influence directe de la variation des cellules endothéliales des vaisseaux, parce que des expériences qui sont actuellement en voie d'achèvement nous prouvent que des modifications de la circulation pulmonaire, exclusivement expliquées jusqu'ici par une action nerveuse vaso-motrice, doivent être attribuées à l'action de cette sensibilité cellulaire.

III.

Expériences sur le rôle et la signification de la pression cellulaire des cellules rénales.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHES FAITES PAR LA MÉTHODE PLÉTHYSMOGRAPHIQUE ET LA MÉTHODE PLÉTHYSMOMÉTRIQUE.

A. — *Quelques remarques sur la méthode.*

Les expériences préliminaires que nous avons faites avec l'oncographe de Roy nous ont démontré que cet appareil n'enregistre pas les variations lentes et minimales du volume rénal, consécutives au passage dans les vaisseaux de solutions à pressions osmotiques différentes. Nous avons donc très rapidement dû renoncer à l'emploi de cet appareil.

Nous avons alors entrepris des recherches sur le rein isolé, placé dans un pléthysmographe à vaseline liquide.

L'extirpation du rein, son immersion dans l'appareil et l'établissement de la circulation artificielle et du siphonnage du liquide s'écoulant par l'uretère, ne présentent aucune difficulté spéciale; toute l'opération peut être terminée en quinze minutes.

Si la circulation artificielle se fait sous une pression hydraulique équivalente à une colonne d'eau de 20 centimètres cubes, on obtient quelquefois de bons résultats : l'ampoule de Marey en rapport avec la cavité à air du pléthysmographe enregistre des variations volumétriques qui sont nettement en rapport avec les changements déterminés dans le rein par la pression osmotique des liquides circulants.

Dès que l'on veut se servir d'une pression hydraulique plus sérieuse et mieux en rapport avec la valeur de la pression sanguine normale dans l'artère rénale (80 à 106 millimètres de Hg), un suintement plus ou moins considérable survient, qui empêche la continuation de l'expérience. Le liquide de suintement augmente le volume du contenu du pléthysmographe et la pression gazeuse s'exagère dans l'appareil; l'ampoule de Marey signale alors une variation continue, absolument indépendante d'un changement quelconque du rein. Ainsi se trouvent complètement masquées les modifications déterminées par la nature physique des solutions passant par l'organe.

Le suintement dont il s'agit est la conséquence de la structure du rein et notamment de celle de son système circulatoire que Nobécourt décrit en détail dans le traité d'anatomie de Poirier. Au système capillaire

du rein fait suite un double réseau veineux à émonctoires distincts. Le premier aboutit à la veine rénale ; le second n'est qu'accessoirement en rapport avec ce vaisseau et est en connexion avec les veines coliques, les veines sur-rénales, les veines diaphragmatiques, le réseau veineux de l'uretère, les veines lombaires et les réseaux veineux de la face postérieure de l'abdomen.

Lors de l'enlèvement du rein, le deuxième réseau veineux est fatalement ouvert de tous les côtés : de là un suintement inévitable.

Des expériences préliminaires nous montrèrent vite que la valeur de la circulation se faisant par ce deuxième réseau, change beaucoup d'après les conditions spéciales de l'activité de l'organe.

Pour pouvoir faire une étude sérieuse, il nous fallait simultanément mesurer les variations volumétriques du rein, et étudier les caractères propres des deux circulations veineuses (celle de la veine rénale et celle du système périphérique que nous nommerons le système de la circulation collatérale). A cet effet, nous fîmes usage d'un nouvel appareil : le pléthysmomètre à déversement.

L'appareil se compose d'un large vase à bords rodés, sur lequel peut être fixée hermétiquement, au moyen de quatre vis, une plaque métallique armée à sa périphérie d'un large bord de caoutchouc et percée d'une série d'ouvertures fermées au moyen de boutons en caoutchouc, traversés de tubes. C'est à ces tubes que se rattache le rein par l'intermédiaire des canules introduites dans l'artère, la veine et l'uretère. Le rein suspendu ainsi flottera librement dans la vaseline liquide remplissant le vase. Deux autres tubes traversent encore la plaque ; nous en comprendrons tantôt les emplois.

A la partie inférieure du vase se trouve adapté un large tube de 1^m40 de haut, qui se ferme dans le bas par un robinet et qui, par le haut, se continue très exactement avec la partie en entonnoir représentée par le fond du vase pléthysmométrique. Ce tube est bien calibré et gradué. Quand le rein est immergé dans la vaseline, on fixe très soigneusement le couvercle et on établit les raccords suivants avec les deux tubes libres de la plaque. L'un est mis en rapport avec un tube horizontal qui se recourbe bientôt verticalement vers le bas, et s'ouvre librement dans un large tube vertical gradué, bien calibré, de 1^m30 de hauteur. L'autre, mis en rapport avec un vase de Mariotte contenant de la vaseline liquide, nous permet de remplir complètement le pléthysmomètre.

Lorsque la circulation artificielle est établie, sous l'influence de la pression osmotique des liquides circulants, l'organe gonfle ou dégonfle. En même temps se produit aussi un écoulement de liquide par la circulation collatérale. Cette eau, plus dense que la vaseline, tombe au fond du pléthysmomètre et s'accumule dans le tube gradué où la lecture de son volume est aisée. L'introduction de cette eau dans le vase à vaseline et les variations de volume du rein résultant des changements de son tissu déplacent une certaine quantité de vaseline qui s'écoule par le seul orifice laissé libre, dans le tube gradué vertical. Les différences constatées, en un temps donné, entre le volume d'eau accumulée dans le tube vertical du pléthysmomètre et le volume de vaseline déversée au dehors, représentent la variation de volume du rein.

Lorsque le tube pléthysmométrique est rempli d'eau, il est facile de le vider en ouvrant son robinet inférieur et en ouvrant en même temps la clef qui fermait la com-

munication entre le pléthysmomètre et le flacon de Mariotte à vaseline.

Pour rendre facile la lecture du volume d'eau du tube pléthysmométrique, nous mettons, avant l'expérience, au fond de celui-ci, quelques centimètres cubes d'eau colorée au bleu de méthylène. Le liquide de déversement se colore à mesure qu'il se mélange à celui qui se trouve déjà dans le tube; il est ainsi bien séparé de la vaseline, qui reste blanche.

B. — *Recherches pléthysmographiques.*

Nos premières recherches, bien simples et relatives à l'influence des solutions hypotoniques ou hypertoniques sur la vitesse d'écoulement par la veine rénale et sur la quantité de liquide déversée par l'uretère, nous montrèrent que :

a) Les solutions hypotoniques diminuent le débit de la circulation rénale et la valeur de l'écoulement du liquide par l'uretère;

b) Les solutions hypertoniques ont un effet inverse.

Ces résultats correspondaient exactement à ce que l'on devait prévoir d'après nos recherches sur le foie et les poumons; ils devaient donc être attribués, dès le début, à des variations cellulaires modifiant la lumière des vaisseaux.

Pour mettre ce fait nettement en évidence, nous fîmes des expériences de pléthysmographie.

En utilisant des pressions hydrauliques faibles, nous avons obtenu des graphiques très clairs et d'allure constante, mais qui nous troublèrent beaucoup.

Ces tracés montrent, en effet, que le rein gonfle chaque fois qu'une solution plus concentrée est substituée,

comme liquide d'irrigation, à une autre plus diluée, et réciproquement.

Ce résultat est déconcertant : si les cellules rénales répondent aux lois ordinaires de l'osmose, comme les recherches sur l'écoulement paraissent le prouver, il est étrange de constater un gonflement de l'organe quand une solution hypertonique draine les cellules d'une partie de leur eau, et un dégonflement lorsqu'un liquide hypotonique permet aux cellules d'absorber une certaine quantité d'eau.

Le résultat est à première vue bizarre et tel que l'on se demande s'il n'est pas vicié par une cause d'erreur considérable, à laquelle on songe d'autant plus facilement que la pression hydraulique de circulation est insuffisante dans ces expériences.

Recourons donc à une autre méthode :

C. — *Recherches pléthysmométriques.*

Les expériences poursuivies avec le pléthysmomètre à déversement prouvent aussi que les solutions hypotoniques déterminent le dégonflement, tandis que les hypertoniques provoquent le gonflement rénal.

Les données relatives au volume rénal, mises en évidence par les premières recherches, sont donc bien réelles.

D. — *Observations relatives à l'aspect du rein soumis à la circulation artificielle.*

L'aspect du rein soumis à la circulation artificielle est très différent suivant la pression osmotique du liquide qui le traverse.

Le rein irrigué par une solution hypotonique (0.6 % ou 0.7 %) est dur, blanc et laiteux ; comprimé entre les doigts il n'abandonne aucun liquide. Ses cellules constitutives sont gonflées, et la lumière de ses canalicules urinifères est presque fermée.

Le rein soumis à l'action de la solution hypotonique (1.1 % ou 1.2 %) est gros et mou ; comprimé il se débarrasse d'une grande quantité de liquide. Ses cellules sont de dimensions réduites, et ses canalicules sont largement ouverts.

Conclusions.

De ces recherches, il semble résulter que le gonflement du rein soumis à l'action de solutions hypertoniques est dû à la rétention d'une grande quantité de liquide dans les vaisseaux et les canalicules urinifères largement béants. Les solutions hypertoniques, drainant les cellules constitutives de l'organe, permettraient donc à une masse très considérable de solution d'envahir le tissu fondamental du rein et de gonfler ses vaisseaux.

Un mécanisme inverse surviendrait dans le cas d'irrigation du rein par des solutions hypotoniques.

Cette explication, quoique logique, ne peut cependant pas être acceptée sans preuves expérimentales directes. Ces preuves sont données dans la seconde partie de cette étude.

DEUXIÈME PARTIE.

A. — *Influence des solutions de NaCl hypotoniques.*

Nous savons déjà que ces solutions déterminent :

Le dégonflement du rein ;

Le durcissement du rein ;

Le ralentissement de la sécrétion par l'uretère.

En étudiant en détail l'allure des deux circulations et les propriétés des liquides qui s'écoulent du rein, nous voyons que sous l'influence des solutions hypotoniques :

La vitesse du débit de la circulation collatérale augmente beaucoup ;

La vitesse du débit de la veine augmente très peu ;

Le liquide sortant par l'uretère est plus concentré que la solution ;

Le liquide de la veine est d'abord concentré, puis quelquefois dilué ;

Le liquide de la circulation collatérale est dilué, sauf au début.

Au commencement donc, tous les liquides éliminés par le rein sont plus concentrés que la solution d'irrigation ; une certaine quantité d'eau a, par conséquent, été retenue par l'organe et les cellules, et les tissus doivent manifestement être gonflés en ce moment.

Dans quelques courbes pléthysmométriques nous avons pu retrouver un gonflement initial très passager. Mais les cellules gonflées rendent le passage des liquides bientôt difficile ; aussitôt la circulation veineuse se ralentit, et la solution immédiatement se dilue ; la

circulation collatérale au contraire s'exagère et fournit un liquide très dilué; l'écoulement par l'uretère cesse à peu près complètement.

L'extrême dilution du liquide de la circulation collatérale ne peut être attribuée qu'à deux causes : ou à une fixation du NaCl par le rein, ou à la pénétration d'eau dans ce système de canaux.

La première hypothèse est inadmissible, comme nous le démontrerons à, propos de l'action des solutions hypertoniques.

La seconde hypothèse persiste donc seule : une certaine quantité d'eau venant du rein pénétrerait dans la circulation veineuse collatérale et, dans une plus faible mesure, dans la circulation directe; elle diluerait ainsi le liquide d'irrigation.

Quelle est l'origine de cette eau?

Nous ne pouvons pas la rechercher dans les cellules des tissus. Ces cellules avaient une pression initiale supérieure à celle de la solution hypotonique de lavage; elles ont absorbé une certaine quantité d'eau au cours de leur phase d'adaptation et ont ainsi, au grand maximum, égalisé leur pression osmotique avec celle du liquide circulant. Il est donc impossible qu'elles abandonnent actuellement cette eau à un milieu dont la pression est égale ou plutôt inférieure à la leur.

L'origine de cette eau de dilution ne peut donc être trouvée que dans un phénomène de résorption qui aurait lieu au niveau des canalicules contournés. De nombreux auteurs ont déjà attiré l'attention sur ce phénomène et ont essayé d'en donner une explication. Nous croyons qu'il est impossible de s'en faire une idée exacte dans l'état actuel de nos connaissances. Nos expériences

donnent une preuve nouvelle de son intervention; elles définissent quelque peu sa signification au point de vue de la circulation rénale, mais n'en expliquent pas du tout le mécanisme.

Une conclusion sur laquelle nous attirons aussi l'attention est la suivante. Sous l'influence du gonflement cellulaire général, la circulation veineuse se ralentit et l'excrétion cesse, tandis que dans le système collatéral, le passage de la solution devient plus rapide et plus intense. Quel est le facteur qui exagère, dans ces conditions, la circulation dans le système collatéral? Il n'est pas possible de songer à la pression hydraulique; il est au contraire logique d'attribuer une grande importance au phénomène de résorption qui, faisant passer dans la circulation collatérale toute l'eau excrétée dans les canalicules urinifères, exagère par le fait même la pression hydraulique dans le premier système et y active la circulation.

B. — *Influence des solutions de NaCl hypertoniques.*

Ces solutions déterminent, comme nous l'avons vu déjà :

- Le gonflement rénal;
- La mollesse des tissus;
- L'exagération de la sécrétion.

Leurs conséquences sont encore :

Le ralentissement de la circulation dans le système collatéral;

La dilution du liquide s'écoulant par l'uretère;

La dilution (ultérieurement le non-changement) du liquide sortant par la veine;

La concentration du liquide s'écoulant par le système collatéral.

Analysons ces résultats obtenus au cours de nombreuses expériences.

Les solutions hypertoniques drainent l'eau des cellules, c'est pourquoi le liquide de la veine sort dilué. Mais le phénomène ne se continue pas longtemps, puisqu'il a pour limite l'équilibre réalisé bientôt entre les cellules et les solutions qui les baignent.

L'urine se dilue pour deux motifs :

a) Le liquide d'irrigation filtre au niveau de la capsule de Bowmann avec sa pression propre. En contact, dans les canalicules, avec des cellules à pression osmotique plus faible que la sienne, il attire de l'eau. Ainsi l'on comprend sa dilution. Mais il reste pourtant à expliquer pourquoi il est moins concentré que le liquide de la veine.

b) Il faut donc admettre que l'urine reçoit de l'eau. Celle-ci vient probablement du liquide de la circulation collatérale que nous voyons sortir du rein plus concentré et plus riche en chlorures que la solution de lavage utilisée.

Au niveau du système de la circulation collatérale, une certaine quantité d'eau est donc enlevée à la solution circulante. Cette eau ne peut pas passer dans les cellules, puisque leur pression osmotique est inférieure à celle du liquide. Aussi pensons-nous que par un phénomène inverse de celui de la résorption, — soit donc par un mécanisme d'excrétion, — elle est évacuée vers les canalicules.

Par le fait que les solutions hypertoniques drainent les cellules et les tissus, elles permettent une sérieuse dila-

tation des vaisseaux de l'organe et l'accumulation de liquide dans ces canaux. Ainsi se comprend le gonflement rénal. Cette explication est confirmée par un calcul bien simple que nous avons fait en partant de nos données numériques.

Tenant compte de la concentration des divers liquides qui sortent du rein au cours d'une expérience de circulation artificielle, ainsi que de celle du liquide qui entre, nous déterminons les variations réelles en eau dont les tissus de l'organe sont le siège; le résultat est constant : le tissu rénal a perdu de l'eau. Si le rein est gonflé, il l'est comme une éponge dont les interstices sont remplis d'eau.

C. — *Expériences sur le rein mort.*

Les multiples phénomènes que nous venons de décrire doivent être considérés comme des conséquences de l'activité cellulaire mise en jeu essentiellement par la pression osmotique des liquides qui baignent les éléments.

Ce qui le prouve, c'est que :

a) les phénomènes en question se passent conformément aux lois relatives à cet ordre de manifestations, qui ont été mises en évidence pour d'autres organes ;

b) à la fin des expériences qui se sont prolongées un peu trop longtemps, la substitution d'une solution hypertonique à une autre hypotonique ne donne plus aucun résultat; l'organe s'imbibe d'une manière uniforme, quelle que soit la solution qui le traverse;

c) après avoir fait passer dans un rein, pendant cinq à dix minutes, du FNa , les solutions hyper- ou hypoto-

niques ne produisent plus les réactions signalées antérieurement. Les liquides passent sans se modifier, ou plutôt en se diluant presque toujours, mais très légèrement. Aucune distinction nette n'est plus établie entre les deux circulations veineuses du rein, ni au point de vue de leur débit ni au point de vue de la composition de leurs liquides.

Conclusions.

Nos recherches démontrent que la filtration, la résorption et la sécrétion d'eau jouent un rôle considérable dans le travail du rein, et que l'activité cellulaire intervient d'une manière incessante et par des mécanismes divers.

Les cellules de l'organe agissent dans les expériences que nous avons faites comme éléments sécréteurs.

Elles interviennent aussi en changeant de volume sous l'influence des pressions osmotiques environnantes et en modifiant ainsi les conditions mécaniques du travail de l'organe.

Quel est le mécanisme de la sécrétion rénale? Nombreuses et variées sont les théories écloses pour résoudre le problème. L'énergie déterminante du travail est-elle d'origine physique ou cellulaire?

Nos expériences ne se rapportent pas à la sécrétion vraie, elles ne peuvent donc pas prétendre à en donner une explication. Mais elles montrent cependant que les pressions hydraulique, de résorption et de sécrétion, sont, avec l'activité sécrétrice, les facteurs primitifs du travail de la glande.

Que le réglage de ces diverses forces, actives dans le rein, soit sous la dépendance du système nerveux, cela n'est pas discutable. Mais qu'il soit tributaire aussi d'un autre phénomène, c'est ce que nos recherches ont prouvé. Nous avons démontré, en effet, que les variations du volume des cellules entraînent des changements fonctionnels considérables dans le rein. Or, le volume cellulaire dépend des pressions osmotiques des milieux environnants et des modalités réactionnelles spéciales du cytoplasme.

La sensibilité des endothéliums et des épithéliums du rein représente donc un facteur essentiel au point de vue du réglage de la fonction.

IV.

Conclusions générales.

Nous devons rapidement signaler ici quelques conclusions générales qui découlent de nos recherches.

I. Dans les trois organes : foie, poumons et reins, les cellules constitutives semi-perméables présentent une sensibilité exquise à la pression osmotique et un pouvoir de réaction très étendu vis-à-vis de la concentration du milieu extérieur. Les cellules des tissus et des vaisseaux gonflent ou dégonflent sous l'influence des solutions qui les baignent, et font varier ainsi le volume global de l'organe et la capacité de l'appareil vasculaire qui y est inclus. L'allure fonctionnelle d'un système organique peut ainsi changer très profondément, grâce à des modifications survenues par adaptation spécifique de l'organe, et sans intervention aucune d'un réglage extérieur.

II. Nous avons constaté que la cellule hépatique soumise à l'action d'une pression osmotique différente de la sienne propre s'y adapte lentement et souvent sans réaliser en elle une pression identique à celle de la solution envisagée. Quand on remplace ce milieu anormal par un autre tout à fait physiologique, l'adaptation cellulaire qui survient aussitôt est rapide et complète. Donc, suivant que la cellule dans ses réactions adaptatives obligatoires, est forcée de s'éloigner de son état normal ou peut y revenir, la rapidité des ripostes organiques est faible ou grande. Nous ignorons presque tout en ce qui concerne les causes de la vitesse des réactions physiologiques et les facteurs qui la modifient. Nous sommes ici devant un fait précis : quand les excitants provoquent des modifications qui deviendront bientôt troublantes pour la vie, la cellule retarde ses réactions et, par le fait, recule le moment où la nouvelle allure altérera son équilibre propre. L'unité vivante est sensible à sa propre intégralité fonctionnelle; l'état physiologique représente un excitant, agissant notamment d'une manière puissante sur la vitesse des réactions cellulaires. Avec rapidité la cellule vivante évolue vers l'état qui réalise son maximum de vie, avec lenteur elle quitte sa phase d'adaptation normale.

Si cette conception est exacte et peut s'étendre à l'ensemble des cellules, nous aurons défini l'origine de cette sensation organique, toujours admise mais jamais expliquée, la sensation du bien-être organique indépendante de celle de l'absence de douleur.

Quoi qu'il en soit, il nous paraît indiscutable, après nos expériences, que la cellule discipline automatique-

ment son travail en vue de lui faire donner le maximum de rendement.

III. Les cellules du foie sont le siège d'un phénomène de mémoire en ce qui concerne les réactions vis-à-vis des pressions osmotiques.

La cellule est adaptée aux pressions osmotiques des liquides normaux de la vie. Qu'arrivera-t-il si nous la soumettons à des pressions autres? Elle s'adapte, mais le souvenir organique intervient comme excitant et tend donc à lui faire conserver sa situation antérieure.

Si le milieu extérieur change à nouveau et tend maintenant à ramener la cellule vers sa vie normale, la situation cellulaire sera différente de ce qu'elle était tantôt : l'irritabilité qui est mise en jeu par les excitants et celle qui est sollicitée par la mémoire organique déterminent, en effet, des réactions concordantes.

Dans le premier cas, la lenteur avec laquelle se produit le phénomène est la conséquence du conflit de deux forces antagonistes; dans le deuxième cas, la rapidité caractéristique de la réaction est l'expression de l'effort concordant de deux puissances. Ainsi disparaît le caractère plus ou moins mystérieux de cette sensibilité à la « normale de vie » que nous reconnaissons tantôt au cytoplasma et qui n'est, en réalité, que le résultat final de la concordance ou de la discordance d'action de deux ou de plusieurs phénomènes cellulaires.

IV. Nous voyons très souvent intervenir en physiologie spéciale, des forces à allure plus ou moins spécifique et dont nous rattachons l'origine à la différenciation anatomique des organes. C'est ainsi que nous attribuons, pour ainsi dire *a priori*, toutes les variations rapides des

divers appareils à l'activité cardiaque et au travail nerveux. Nous songeons à une modification de la pression du sang ou à un phénomène vaso-moteur dès qu'il s'agit de découvrir les causes de phénomènes vasculaires plus ou moins rapides qui surviennent dans les tissus.

Nos expériences démontrent que cette tendance est trop exclusive.

Rappelons-nous ce qui se passe dans les poumons. Sous l'influence des variations de la pression osmotique et à cause des changements cellulaires qui en dépendent, la lumière des vaisseaux augmente ou diminue et la circulation est ralentie ou accélérée. L'organe gonfle ou dégonfle et la pression pleurale se modifie. Tous ces phénomènes sont rapides et tels, que s'ils se produisaient dans les organes en rapport avec le cœur ou le système nerveux central, on rechercherait les causes extrinsèques qui les déterminent.

Dans le rein aussi nous avons trouvé de nombreuses réactions circulatoires dues à des modifications survenues sur place, dans les cellules soumises à l'action de pressions osmotiques différentes. L'étude approfondie des phénomènes qui surgissent dans le rein nous a permis de comprendre par quel mécanisme la puissance d'origine générale et d'activité uniforme intervient dans l'éclosion de réactions à allure spécifique, nombreuses et variées.

Nous sommes donc autorisés à affirmer que le réglage des fonctions organiques se fait, du moins partiellement, sur place, grâce à la sensibilité des cellules et à leur pouvoir de réaction.

Sur l'existence d'une kinase dans le lait de vache (1);
par A. Hougardy.

§ 1. — INTRODUCTION.

Depuis les travaux de Béchamp sur la *Zymase du lait de femme*, de nombreux auteurs ont étudié les ferments du lait. Les recherches faites dans ce but sont excellemment résumées dans divers ouvrages, spécialement dans le *Traité de l'allaitement* de Marfan et dans les *Ergebnisse der Physiologie*, 1903, page 274. Pour ne pas faire double emploi, nous renvoyons à ces livres pour l'historique de la question, en ajoutant cependant les noms de Van de Velde, de Waele et Sugg, qui ont apporté à cette étude d'importantes contributions.

Malgré le nombre considérable de recherches effectuées, la question des ferments du lait est fort loin d'être épuisée; bien des points continuent à être contestés. D'autre part, les travaux de Pawlow et de son école nous paraissent ouvrir une voie nouvelle à l'étude des ferments. Avant Pawlow, on admettait l'existence, dans le suc pancréatique, au moment de son excrétion, de trois ferments :

- 1° Un ferment protéolytique, la *trypsine* ;
- 2° Un ferment saponifiant les graisses, la *lipase* ;
- 3° Un ferment saccharifiant l'amidon, l'*amylase*.

Le rôle du suc intestinal, dans la transformation fermentative des aliments, semblait tout à fait secondaire. Il

(1) Extrait d'un mémoire couronné par la Classe des sciences de l'Académie dans la séance du 14 décembre 1906.

appartient à Pawlow (1) et à ses élèves, Schepowalnikow (2), Walter (3), Lintwarew (4), Popielski (5), d'avoir démontré que le suc intestinal active la digestion pancréatique, surtout en ce qui concerne les processus protéolytiques, grâce à une substance qui a reçu le nom de *entérokinase*. Cette notion fut complétée par Delezenne et Frouin (6), qui montrèrent que le suc pancréatique recueilli et gardé aseptique est totalement dépourvu de propriétés protéolytiques.

Les travaux précités nous ont engagé à étudier l'action du suc pancréatique pur et, par conséquent, inactif sur le lait frais et aseptique, afin de rechercher si le lait n'exercerait pas vis-à-vis du suc pancréatique pur la même influence activante que l'entérokinase du suc intestinal.

§ 2. — TECHNIQUE.

Le lait sur lequel nous avons expérimenté était recueilli de la façon suivante : le pis de la vache était lavé soigneusement, puis les premières portions de lait

(1) PAWLOW, *Le travail des glandes digestives*. Trad. franç., 1901, p. 255.

(2) SCHEPOWALNIKOW, *Die Physiol. des Darmsaftes*. (Analyse dans JAHRESBER. DE MALY, 1899, XX-X, p. 378)

(3) WALTER, *III^e Congrès internat. de physiol. de Turin*, 1901.

(4) LINTWAREW, *Biochem. Centralbl.*, 1903, I, 20.

(5) POPIELSKI, *Causes et diversités du suc pancréatique vis-à-vis du ferment protéolytique*. (Analyse dans JOURNAL DE PHYSIOL. ET PATHOL. GÉN., 1902, IV, 805.)

(6) DELEZENNE et FROUIN, *La sécrétion physiologique du pancréas ne possède pas d'action digestive propre vis-à-vis de l'albumine*. (C. R. SOC. BIOL., 1902, LIV, 691, et C. R. ACAD., CXXXIV, p. 1526.)

recueillies par la traite rejetées. Les portions suivantes, reçues dans un vase stérilisé, étaient aussitôt additionnées de *toluol* en excès pour empêcher le développement des microbes qui auraient pu être entraînés à travers les trayons.

Dès son arrivée au laboratoire, le lait était réparti dans des tubes stériles, à raison de 10 centimètres cubes par tube, et additionné de la substance destinée à provoquer la digestion : suc pancréatique avec ou sans entérokinase, suivant les cas. Les échantillons destinés à l'étude de l'action des différentes températures sur la digestion étaient naturellement chauffés avant l'addition des ferments. De plus, la digestion pancréatique du lait cru ou du lait cuit a été comparée avec l'autodigestion du même lait cru et cuit. Pour apprécier la valeur de la digestion, nous avons utilisé le procédé suivant : Le lait dilué au vingtième et additionné d'acide acétique très dilué était soumis à un courant de CO_2 . Le précipité de caséine ainsi obtenu était recueilli sur un filtre. Dans le précipité et dans le filtrat, on dose l'azote par le procédé de Kjeldahl; les différences trouvées avant et après les digestions donnent la valeur de celles-ci. Toutes les données fournies dans les protocoles d'expériences ont été calculées en grammes d'azote et représentent la teneur du lait en caséine.

Au début des recherches, il a été fait desensemencements de lait sur gélatine pour s'assurer de l'efficacité du *toluol* comme agent conservateur.

Quant au suc pancréatique utilisé, différents procédés auraient pu être employés. Les travaux de Cl. Bernard, de Pawlow et de son école, de Becker, de Wertheimer et

Lepage ont fait connaître toute une série de substances capables de produire une abondante sécrétion de suc pancréatique par leur introduction dans l'intestin grêle. Au nombre de ces substances, il en est qui ne pouvaient être employées dans ce travail, parce que les propriétés du suc pancréatique sécrété sous leur influence ne sont pas suffisamment bien connues. Il n'y avait aucune raison de craindre d'altérer le suc pancréatique en utilisant soit la *sécrétine* de Bayliss et Starling, soit l'acide chlorhydrique étendu ; c'est ce dernier moyen qui a été employé pour éviter la préparation trop longue de *sécrétine* tout à fait pure. Nous nous sommes adressé aux chiens de grande taille (pesant 25 à 30 kilogrammes) pour obtenir le suc pancréatique dont l'inactivité était vérifiée au moyen d'un cube d'albumine.

Nous avons étudié de la sorte successivement :

1° La digestion pancréatique et l'antodigestion du lait cru et du lait cuit à 100° pendant vingt minutes ;

2° L'influence de différentes températures sur le processus ;

3° L'influence de l'entérokinase agissant sur du lait cru et cuit en digestion pancréatique.

§ 5. — ACTION DU SUC PANCRÉATIQUE PUR SUR L'AUTODIGESTION DE LA CASÉINE DANS LE LAIT DE VACHE CRU OU CUIT.

Le tableau suivant nous donne les résultats numériques des expériences.

NUMÉRO.	DURÉE de la digestion.	AUTODIGESTION.		AUTODIGESTION après addition de suc pancréatique inactif (2 c. c.).	
		Lait cru.	Lait chauffé à 100° pendant 20 minutes.	Lait cru.	Lait chauffé à 100° pendant 20 minutes.
I.	0 h.	0.0834	0.0849	0.0834	0.0849
	24	0.0868	0.0836	0.0802	0.0837
	48	0.0806	0.0821	0.0714	0.0825
		soit 5 %	soit 3 %	soit 15 %	soit 3 %
II.	0	0.0932	0.0951	0.0932	0.0951
	24	0.0901	0.0923	0.0908	0.0933
	48	0.0844	0.088	0.0814	0.0909
		soit 9.5 %	soit 8 %	soit 13 %	soit 5 %
III.	0	0.0871	0.0891	0.0871	0.0891
	24	0.0832	0.0865	0.0817	0.0886
	48	0.0807	0.0808	0.0723	0.0862
		soit 7 %	soit 9 %	soit 17 %	soit 3.3 %
IV.	0	0.0939	0.0991	0.0939	0.0991
	24	0.0907	0.0942	0.0827	0.0908
	48	0.0864	0.0906	0.0712	0.0889
		soit 8 %	soit 8.6 %	soit 24 %	soit 10 %
V.	0	0.078	0.0817	0.078	0.0817
	24	0.0715	0.0734	0.0631	0.0739
	48	0.0685	0.0721	0.0586	0.0696
		soit 11 %	soit 11 %	soit 25 %	soit 14 %
VI.	0	0.1016	0.1019	0.1016	0.1029
	24	0.0993	0.0986	0.0904	0.0983
	48	0.0888	0.0882	0.0786	0.0870
		soit 12 %	soit 12 %	soit 23 %	soit 15 %

On voit que l'autodigestion de la caséine est à peu près la même dans le lait cru aseptique que dans le lait cuit et que l'addition de suc pancréatique pur au lait cuit n'influence guère cette autodigestion. Par contre, la digestion de la caséine du lait cru aseptique est notablement activée (doublée) par l'addition d'une petite quantité de suc pancréatique pur, inactif par lui-même.

Le lait semble donc activer le ferment protéolytique du suc pancréatique. S'agit-il d'une action kinasique analogue à celle que le suc intestinal exerce par son *entérokinase*?

§ 4. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES PROPRIÉTÉS KINASIQUES DU LAIT S'EXERÇANT VIS-A-VIS DU SUC PANCRÉATIQUE PUR.

Le lait recueilli avec les précautions usuelles est additionné de toluol. Les différents tubes contenant chacun 10 centimètres cubes de lait sont au préalable chauffés pendant vingt minutes au bain-marie, respectivement à 50°, 60°, 65°, 75°, 100°, et à l'étuve sèche (régulateur à mercure) à 120°. Les tubes sont additionnés chacun de 2 centimètres cubes de suc pancréatique pur, inactif (pour le blanc d'œuf), et placés à l'étuve à 37°.

Le tableau suivant donne les résultats des expériences.

Numéro.	Durée de la digestion.	Lait cru.	Lait chauffé à 50°.	Lait chauffé à 60°.	Lait chauffé à 65°.	Lait chauffé à 75°.	Lait chauffé à 100°.	Lait chauffé à 120°.
I.	0 h.	0.0749	0.0746	0.0754	0.0761	0.0762	0.0752	0.0764
	24	0.0741	0.0719	0.0717	0.0752	0.0770	0.0767	0.0758
	48	0.0614 soit 19°/o	0.0631 soit 16°/o	0.0666 soit 20°/o	0.0712 soit 7°/o	0.0723 soit 5°/o	0.0738 soit 2°/o	0.0720 soit 5°/o
II.	0	0.0876	0.0889	0.0867	0.0877	0.0911	0.0931	0.0909
	24	0.0784	0.0743	0.0769	0.0886	0.0854	0.0836	0.0902
	48	0.0625 soit 29°/o	0.0704 soit 23°/o	0.0608 soit 30°/o	0.0801 soit 9°/o	0.0813 soit 11°/o	0.0778 soit 17°/o	0.0834 soit 9°/o
III.	0	0.0918	0.0926	0.0914	0.0933	0.0941	0.0947	0.0938
	24	0.0807	0.0834	0.0815	0.0878	0.0865	0.0865	0.0889
	48	0.0666 soit 28°/o	0.0701 soit 25°/o	0.0714 soit 22°/o	0.0802 soit 14°/o	0.0813 soit 14°/o	0.0780 soit 18°/o	0.0821 soit 3°/o
IV.	0	0.0843	0.0834	0.0851	0.0838	0.0873	0.0893	0.0904
	24	0.0768	0.0786	0.0774	0.0807	0.0796	0.0833	0.0847
	48	0.0700 soit 17°/o	0.0677 soit 19°/o	0.0692 soit 19°/o	0.0745 soit 16°/o	0.0764 soit 13°/o	0.0771 soit 11°/o	0.0784 soit 15°/o
V.	0	0.0673	0.0673	0.0659	0.0682	0.0699	0.0707	0.0700
	24	0.0584	0.0606	0.0611	0.0621	0.0648	0.0655	0.0661
	48	0.0517 soit 23°/o	0.0524 soit 23°/o	0.0494 soit 24°/o	0.0514 soit 23°/o	0.0602 soit 14°/o	0.0615 soit 12°/o	0.0626 soit 11°/o
VI.	0	0.0923	0.0921	0.0934	0.0912	0.0931	0.0980	0.0973
	24	0.0830	0.0822	0.0815	0.0827	0.0859	0.0906	0.0898
	48	0.0764 soit 18°/o	0.0756 soit 18°/o	0.0748 soit 20°/o	0.0765 soit 18°/o	0.0807 soit 14°/o	0.0823 soit 16°/o	0.0813 soit 16°/o

Comme on le voit par ce tableau, l'influence favorisante exercée par le lait sur l'action protéolytique du suc pancréatique pur n'est nullement compromise par un chauffage préalable à 50° ou à 60°. Parfois même le lait supporte sans préjudice une température de 65°. Mais un chauffage préalable à 75°, et à plus forte raison un chauffage à 100° ou 201°, supprime cette action. Le lait se comporte donc à cet égard exactement comme l'entérokinase du suc pancréatique, qui, elle aussi, perd toute activité à 75°.

§ 5. — ACTION DE L'ENTÉROKINASE SUR LES MÉLANGES
DE LAIT ET DE SUC PANCRÉATIQUE PUR.

On sait que l'*entérokinase* n'agit pas à la façon des ferments proprement dits : les recherches de Hamburger et Hekma (1) démontrent qu'une quantité déterminée de suc pancréatique exige pour être activée une quantité fixe d'*entérokinase*. C'est en partant de cette notion que nous avons essayé d'activer encore la digestion du lait par le suc pancréatique.

L'*entérokinase* dont nous nous sommes servi était obtenue par le simple raclage de la muqueuse intestinale de chien. Les produits de raclage, après avoir macéré dans l'eau, étaient repris par l'alcool, de façon à obtenir un produit plus pur, puis remis en solution dans l'eau distillée. Chaque tube de lait soumis à la digestion se composait donc de :

1° 25 centimètres cubes de lait cru et frais, ou de lait chauffé à 100° pendant vingt minutes ;

(1) HAMBURGER et HEKMA, *Sur le suc intestinal chez l'homme*. (JOURN. DE PHYSIOL. ET PATHOL. GEN., 1902, IV, 805.)

2° 5 centimètres cubes de suc pancréatique aseptique, inactif;

3° Une goutte d'entérokinase.

Ainsi que le montrent les chiffres ci-dessous, l'addition d'entérokinase hâte dans des proportions très notables la digestion du lait cru et aussi celle du lait chauffé, quoique l'action soit beaucoup moins nette avec ce dernier. Les différents tubes ont été mis à l'étuve pendant vingt-quatre heures à 37°.

NUMÉRO.	DURÉE de la digestion.	LAIT FRAIS		LAIT CHAUFFÉ à 400° pendant 20 minutes	
		sans entérokinase.	avec entérokinase.	sans entérokinase.	avec entérokinase.
I.	0 h.	0.2264	0.2235	0.2304	0.2298
	24	0.0850	0.1648	0.2303	0.1761
		soit 10 %	soit 27 %		soit 23 %
II.	0	0.1984	0.1963	0.2024	0.2024
	24	0.1317	0.0982	0.1849	0.1455
		soit 34 %	soit 50 %	soit 9 %	soit 27 %
III.	0	0.1782	0.1791	0.1817	0.1822
	24	0.1293	0.0836	0.1710	0.1314
		soit 28 %	soit 50 %	soit 5 %	soit 28 %
IV.	0	0.2311	0.2324	0.2340	0.2316
	24	0.1708	0.1087	0.1968	0.1789
		soit 26 %	soit 49 %	soit 16 %	soit 23 %

§ 7. — IMPRÉGNATION DE L'ALBUMINE CUITE
PAR LA KINASE DU LAIT.

Pour chercher à identifier la substance qui, dans le lait frais, semble activer le suc pancréatique, nous avons essayé d'imprégner des cubes de blanc d'œuf coagulé de cette substance en les laissant séjourner dans du lait.

Si à 25 centimètres cubes de lait frais on ajoute un petit cube de blanc d'œuf coagulé, puis, immédiatement après, 5 centimètres cubes de suc pancréatique inactif et que l'on porte le tout à l'étuve à 37°, on n'observe aucune altération du blanc d'œuf après quarante-huit heures.

Nous avons cru pouvoir rapporter cet insuccès au fait que l'entérokinase ne peut activer qu'une quantité donnée de protrypsine, et nous avons alors tenté de nouveaux essais de la façon suivante :

Un cube de blanc d'œuf coagulé et desséché à l'étuve à 110° pendant vingt-quatre heures est pesé soigneusement. Son poids étant connu, on le fait passer toute une série de fois, d'habitude six fois, dans les tubes contenant 25 centimètres cubes de lait frais, additionné de toluol. Le blanc d'œuf reste pendant vingt-quatre heures dans chaque tube. On le lave alors abondamment à l'eau distillée, puis on le plonge dans un tube stérile contenant 2 centimètres cubes de suc pancréatique inactif. Un tube témoin contient la même quantité du même suc pancréatique et un cube d'albumine également pesé au préalable. Les deux échantillons sont mis à l'étuve pendant vingt-quatre heures.

On les retire alors, on les lave à l'eau sur un filtre préalablement pesé après dessiccation à 110°.

Après lavage, le filtre avec le cube d'albumine est de nouveau desséché à 110° et pesé. La différence de poids indique la quantité d'albumine digérée.

Cinq essais de ce genre ont été faits. Dans le quatrième, le cube d'albumine avait pour ainsi dire disparu et le suc pancréatique donnait une réaction de biuret très intense.

On trouvera ci-dessous les pertes de poids des cubes dans les quatre autres expériences :

Expérience I.

Un cube d'albumine pesant sec 0^{gr}0527 avant la digestion pèse, après six passages dans du lait et digestion par 2 centimètres cubes de suc pancréatique pendant vingt-quatre heures, 0^{gr}0544, soit une perte de 35 %.

Le cube dans le tube témoin accusait une perte de poids de 6 %.

Expérience II.

Un cube d'albumine pesant sec 0^{gr}0435 avant la digestion pèse, après cinq passages dans du lait et digestion par 2 centimètres cubes de suc pancréatique pendant vingt-quatre heures, 0^{gr}0271, soit une perte de 38 %.

Le cube dans le tube témoin accusait une perte de poids de 5 %.

Expérience III.

Un cube d'albumine pesant 0^{gr}0675 avant la digestion pèse, après six passages dans du lait et digestion par

2 centimètres cubes de suc pancréatique pendant vingt-quatre heures, 0^{gr}0476, soit une perte de 29 %.

Le cube dans le tube témoin accusait une perte de poids de 8 %.

Experience V.

Un cube d'albumine pesant sec 0^{gr}055 avant la digestion pèse, après six passages dans du lait et digestion par 2 centimètres cubes de suc pancréatique pendant vingt-quatre heures, 0^{gr}0523, soit une perte de 5 %.

Le cube dans le tube témoin accusait une perte de poids de 4 %.

Dans trois cas, nous avons chauffé le cube d'albumine à 80° pendant une demi-heure après l'avoir retiré du lait. Puis ces cubes ont été, comme les autres, soumis à l'action du suc pancréatique. On ne constate plus dans ces conditions de digestion appréciable.

RÉSUMÉ.

1° Le suc pancréatique pur active l'autodigestion de la caséine du lait cru d'une façon très nette;

2° Cette propriété du suc pancréatique s'affaiblit lorsque le lait a été chauffé pendant vingt minutes, à la température de 75° ou au delà;

3° La digestion pancréatique du lait est hâtée par l'addition d'entérokinase;

4° Le lait dans lequel macère suffisamment longtemps un cube d'albumine coagulée imprègne ce cube d'une substance qui permet ultérieurement l'action d'un suc pancréatique pur;

5" Si le cube d'albumine, sensibilisé par passage dans le lait, est chauffé une demi-heure à 73°, le suc pancréatique inactif reste inactif, et la digestion ne s'opère pas.

Ces résultats nous font croire qu'il existe dans le lait une substance capable d'activer le suc pancréatique, à la façon de l'entérokinase de Pawlow.

Du fait qu'elle se rencontre dans le lait, et pour ne pas préjuger de son identité avec l'entérokinase, nous proposons de l'appeler *lactokinase*.

La *lactokinase* serait donc une substance non encore décrite dans le lait et qui favorise la digestion de la caséine du lait cru par le suc pancréatique pur.

Travail de la Clinique de médecine infantile
de l'Université de Liège.

ÉLECTIONS.

La Classe procède, en comité secret, aux élections pour les places vacantes; la proclamation des résultats des concours et des élections aura lieu en séance publique.



CLASSE DES SCIENCES.

Séance publique du 15 décembre 1906.

M. J.-B. MASIVUS, directeur, président de l'Académie.

M. le chevalier EDM. MARCHAL, secrétaire perpétuel.

Sont présents : MM. C. Le Paige, *vice-directeur* ; Éd. Dupont, Éd. Van Beneden, C. Malaise, Ch. Van Bambeke, Alfr. Gilkinet, G. Van der Mensbrugghe, Louis Henry, M. Mourlon, Léon Fredericq, J. Neuberg, Alb. Lancaster, Julien Fraipont, A. Jorissen, Ch. Francotte, Paul Pelseneer, A. Gravis, *membres* ; G. Cesàro, Th. Durand et A. Rutot, *correspondants*.

Assistent à la séance :

CLASSE DES LETTRES ET DES SCIENCES MORALES ET POLITIQUES. — MM. Ern. Discailles, *vice-directeur* ; T.-J. Lamy, le comte Goblet d'Alviella, Ad. Prins, G. Kurth, G. Monchamp, A. Beernaert, Jules Leclercq, *membres* ; W. Bang, *associé*.

CLASSE DES BEAUX-ARTS. — MM. J. Winders, *vice-directeur* ; G. De Groot, G. Huberti, Ch. Tardieu, Edg. Tinel, Louis Lenain et Xav. Mellery, *membres*.

De la disposition morbide; discours prononcé par J.-B.-V. Masius, directeur de la Classe, président de l'Académie.

Les mémorables recherches de Pasteur ont fait substituer la conception nette du germe vivant, du microbe agent causal de la maladie, à la notion vague, imprécise, du contagé et du miasme, qui dominait anciennement l'étiologie des maladies infectieuses. Mais si les espèces microbiennes virulentes sont la cause première et efficiente de toutes les infections, elles ne suffisent pourtant pas pour contagionner notre corps, elles doivent y trouver un terrain favorable pour se développer, se multiplier et produire leurs toxines.

Lorsque les bactéries virulentes pénètrent dans notre économie, si elles y trouvent des conditions suffisantes, elles entrent en concurrence vitale avec les éléments cellulaires qu'elles y rencontrent, et qui ont pour rôle la défense de l'organisme contre les microbes et leurs poisons, et c'est à ces cellules que Metchnikoff a donné le nom de phagocytes. Ils ne font jamais défaut, mais ils peuvent exister en plus ou moins grand nombre, être plus ou moins actifs, vaincre ou être vaincus, et l'on conçoit, dès lors, les différences qui se produisent dans la résistance des diverses personnes exposées aux mêmes causes morbides; les unes sont infectées et envahies parfois rapidement par les germes pathogènes, les autres ne le seront pas du tout. On attribue à celles-là une prédisposition particulière, et l'on dit de celles-ci qu'elles jouissent d'une immunité spéciale à l'égard de la maladie. L'orga-

nisme, dans la réalisation de la maladie, joue un rôle aussi important que le micro-organisme; en dehors de l'action des germes pathogènes, puissants par leur nombre ou par leur virulence, l'infection n'est produite qu'avec l'aide d'une prédisposition naturelle ou héréditaire, ou avec l'intervention d'éléments qui créent cette disposition.

En première ligne, parmi les facteurs qui agissent sur la prédisposition, se place l'hérédité. Son mode d'action est multiple. Il peut y avoir transmission directe du microbe des générateurs à leur progéniture. La transmission directe par les éléments générateurs femelles a été mise en évidence par Pasteur. Au cours des études qu'il fit sur les maladies des vers à soie, il montra, dans ces insectes atteints de la pébrine, la présence de nombreux corpuscules brillants, déjà signalés une dizaine d'années auparavant; il constata leur présence dans les cocons, dans les papillons, dans les œufs, et démontra que c'étaient là des germes vivants, qui, inoculés à des vers sains, s'y développaient et s'y multipliaient et leur communiquaient la pébrine après une période d'incubation d'une trentaine de jours. Cette longue période latente de la maladie permet aux vers, s'ils ne sont pas contagionnés dès les premiers jours de leur existence, de parcourir les phases de leur vie, de filer leur cocon, de se transformer en papillons. Mais les œufs qu'ils pondent sont infectés de corpuscules, et de ces œufs naissent des vers qui meurent avant d'avoir donné leur cocon. Ce fait est de la plus haute importance, puisqu'il établit que les germes de la maladie peuvent être transmis immédiatement aux descendants avec les produits sexuels, et qu'il fournit en

même temps le moyen de combattre sûrement le mal par l'élimination des œufs contaminés.

La transmission directe d'une infection par les éléments générateurs mâles ne peut être niée, au moins dans un certain nombre de cas. On doit admettre que le germe pathogène est introduit dans l'ovule avec le spermatozoïde. Baumgarten a d'ailleurs trouvé un bacille de Koch dans l'ovule d'une lapine qu'il avait fécondée artificiellement avec de la semence d'un lapin tuberculeux. Néanmoins l'infection directe est rare, et plus habituellement elle ne se fait pas à l'état ovulaire, mais à un stade plus avancé du développement, par l'intermédiaire de la circulation placentaire. La réalité de la contagion transplacentaire est bien établie; mais pour que les germes ne soient pas arrêtés par le filtre placentaire et arrivent au rejeton, il faut que cet organe soit lésé par les microbes pathogènes. Je citerai comme exemple de cette transmission les enfants nés avec des pustules de la variole, de mères atteintes de cette affection.

Mais beaucoup plus souvent, il n'y a pas transmission des germes infectieux des parents aux produits de la conception. Ceux-ci héritent seulement d'une prédisposition particulière : les cellules génitales transmettent aux éléments qui en dérivent, en vertu de la loi de l'hérédité cellulaire, des propriétés prédisposantes. L'organisme naît indemne de germes pathogènes, mais il est en mauvais état de résistance et tout préparé pour les recevoir. Les parents tuberculeux, par exemple, transmettent aux enfants une disposition à la tuberculose et non le bacille lui-même. La démonstration la plus typique a été fournie par Pasteur dans la transmission héréditaire de la réceptivité pour la flacherie. Dans cette

maladie infectieuse des vers à soie, due à un bacille, les insectes atteints de la flacherie fournissent des œufs qui ne sont point porteurs du microbe, mais les êtres issus de ces œufs non contaminés, provenant de parents infectés, présentent une faiblesse originelle qui les prédispose à contracter la maladie.

Depuis les travaux d'Arloing et de Courmont sur l'existence de toxines prédisposantes au milieu des produits solubles sécrétés par les bactéries, on comprend mieux la possibilité de la transmission d'une prédisposition morbide des parents aux rejetons. Ainsi, une femme dont les humeurs et les divers liquides organiques sont imprégnés de substances toxiques par suite de maladie infectieuse qu'elle a supportée, peut, par la circulation placentaire, transmettre à son enfant une partie de ces sécrétions morbides, favorisant le développement ultérieur de germes pathogènes, et, par ce moyen, faire de son jeune organisme un terrain propre à la contagion. C'est par cette transmission héréditaire acquise ou naturelle de la réceptivité que l'on peut rendre compte de l'influence de l'espèce zoologique, de la race, des familles, sur le développement de certaines affections. Ainsi l'homme est très sensible à l'avarie, — elle est presque exclusivement humaine, — le cheval à la morve, le rat à la peste. L'Européen est beaucoup plus disposé que le nègre à contracter les fièvres paludéennes, mais le nègre est plus sensible que le blanc à la maladie du sommeil.

Je citerai encore la disposition du cochon d'Inde à contracter la tuberculose. On peut diluer une culture de bacilles tuberculeux au point que, dans le champ du microscope, on reconnaisse seulement ci et là un bacille de Koch. Avec l'injection d'une pareille dilution, l'animal

est rendu infailliblement tuberculeux et meurt après un temps plus ou moins long. Cette même expérience reproduite sur un lapin donne des résultats tout autres : la culture introduite dans la chambre antérieure de l'œil produit une tuberculose de l'iris, qui le plus ordinairement reste localisée à cet organe et finit souvent par guérir spontanément.

Et nous constatons journellement que diverses maladies infectieuses sont surtout fréquentes dans certaines familles; il n'est pas rare d'observer que tous les enfants d'une même famille sont atteints de diphtérie à diverses années d'intervalle; il en est de même de la tuberculose, la plus familiale des infections par transmission d'une prédisposition héréditaire.

Nous venons de montrer que l'organisme est héréditairement prédisposé à certaines infections. Il faut aussi signaler les influences personnelles nombreuses et variées qui constituent autant de prédispositions au développement des maladies infectieuses. Nous parlerons d'abord du traumatisme. Il intervient, non seulement par les solutions de continuité qu'il peut produire, et qui servent de porte d'entrée aux micro-organismes, mais surtout par la diminution de la force de résistance qui en résulte : là où les tissus ont été lésés, on voit s'accumuler et se multiplier les agents d'infection. Des recherches expérimentales bactériologiques ont confirmé pleinement la vieille doctrine du « locus minoris resistentiæ », fondée sur l'observation clinique, qui établit l'importance des maladies locales antérieures sur la fixation des processus morbides, au niveau de tel ou tel organe. Si l'on provoque, par exemple, sans produire de solution de continuité externe, soit une fracture d'os, soit une contusion

du cerveau; si l'on injecte dans le courant sanguin, en même temps ou bien plus tard, des micro-organismes pathogènes, on voit se fixer les bacilles au niveau des points traumatisés. Vraisemblablement, chez l'homme, on doit expliquer de la même manière, comme conséquence du traumatisme, les infections dont deviennent le siège les organes qui ont été contusionnés. Ainsi la tumeur blanche par fixation du bacille de Koch au point traumatisé. Je mentionnerai encore le cas rapporté par v. Hansemann d'un enfant renversé dans la rue par un chien. L'enfant tomba sur le bord du trottoir; il ne survint qu'une légère commotion cérébrale dont les symptômes disparurent rapidement; mais quinze jours après se manifestèrent des accidents cérébraux qui amenèrent la mort. Et il fut possible de démontrer l'existence d'une inflammation des méninges, dont le point de départ se trouvait dans quelques ganglions tuberculeux du hile du poumon. Les bacilles de Koch avaient été mobilisés et avaient envahi les enveloppes du cerveau, transformées par le traumatisme en un « locus minoris resistentiæ ». Là, les bacilles qui s'y sont transportés s'accumulent, se multiplient, parce que les cellules préposées à la défense organique souffrent dans leur vitalité et leur force de sécrétion bactéricide. C'est l'explication moderne du « locus minoris resistentiæ » des anciens.

Mais les maladies antérieures peuvent, comme le traumatisme, être une cause très fréquente de localisation des bactéries. Il n'est pas rare que le rhumatisme articulaire aigu amène une altération des valvules du cœur. Une fois les valvules lésées, elles retiennent les bactéries avec une facilité extraordinaire, et il suffit souvent que dans un point de l'organisme survienne

une suppuration pour que les valvules deviennent le siège de dépôts fibrineux contenant les micro-organismes de la suppuration. L'infection primaire crée la prédisposition à l'infection secondaire. Et les micro-organismes qui s'associent aux premiers peuvent être plus dangereux que ceux-ci. La fièvre typhoïde tue certainement par l'intensité de l'infection due au bacille typhique. Plus fréquemment, pourtant, la mort est amenée par une hémorragie intestinale, par la perforation de l'intestin ou bien par d'autres complications infectieuses secondaires. Ces hémorragies ou perforations sont la conséquence de l'action destructive de l'ulcère typhique. Et ces ulcères si profonds, au point d'atteindre toute l'épaisseur de la tunique intestinale, ne sont pas produits tant par les bacilles typhiques, mais sont dus surtout à leur association avec d'autres microbes, qui ont envahi secondairement les ulcérations typhiques.

Il est inutile de s'étendre davantage sur les influences diverses qui agissent sur l'organisme pour créer des prédispositions locales, et nous arrivons à l'étude d'autres conditions considérées comme des causes prédisposantes aux infections générales. L'exemple le meilleur, et en même temps le plus clair, nous est donné par le diabète; il rend le terrain favorable au développement et à la multiplication de germes variés, et fait même que des bactéries d'ordinaire inoffensives deviennent capables d'exercer l'action la plus nuisible. Dans le diabète, les organes sont transformés en bons milieux de culture, par la rétention de substances détruites normalement par des oxydations ultérieures. Aussi, un grand nombre de diabétiques souffrent d'infections accidentelles, furoncles, anthrax, gangrène, et succombent le plus fréquemment

à la tuberculose pulmonaire. Il n'est pas rare d'observer l'association au bacille de Koch d'autres bactéries, notamment de bactéries de la suppuration, qui aggravent et hâtent l'évolution du processus, et même de micro-organismes de la putréfaction, qui ne végètent pas dans les tissus normaux et qui produisent, par la résorption de substances qu'ils sécrètent, les effets les plus funestes. Charrin et Gley ont apporté l'appui expérimental aux données cliniques, en montrant que le chien rendu diabétique par extirpation du pancréas présente, à l'exemple de l'homme, un terrain des plus favorables aux diverses infections.

L'alcoolisme augmente aussi dans une mesure très appréciable la réceptivité : l'alcool agit comme substance toxique et, par son action pernicieuse sur la nutrition, affaiblit l'organisme et sa résistance aux agents pathogènes. Cette influence a également pu être étudiée et reproduite expérimentalement : il est prouvé que les chiens alcoolisés cessent d'être réfractaires au charbon. Personne n'ignore combien facilement les buveurs sont atteints de pneumonie et combien grave est le caractère qu'elle revêt; la grande mortalité est suffisamment expliquée par les altérations, surtout cardiaques, causées par l'alcoolisme.

D'autres influences morbides agissent sur l'organisme pour augmenter sa réceptivité : nous mentionnerons particulièrement le rachitisme, la scrofuleuse. Les enfants rachitiques et scrofuleux ne sont pas seulement plus disposés que d'autres aux maladies infectieuses, mais ils meurent en plus grand nombre, à cause de leur résistance beaucoup moindre. Ils sont exceptionnellement

sensibles au bacille tuberculeux, à tel point qu'on a identifié, et à tort, ces maladies avec la tuberculose.

La manière de vivre intervient puissamment comme autre cause prédisposante dans les maladies infectieuses. L'insuffisance de l'alimentation, le manque d'air pur, le défaut d'hygiène, la misère sont autant de facteurs qui font fléchir la résistance de l'individu et élèvent la réceptivité. Aussi voit-on les quartiers les plus pauvres frappés les premiers par les épidémies de choléra, de fièvre typhoïde; de même voit-on la tuberculose s'étendre surtout dans les classes nécessiteuses. Et quand on considère combien de ces tuberculeux sont améliorés par une nourriture abondante et des soins assidus, quand on constate combien de phtisies au début arrivent à la guérison sous les influences favorables de la suralimentation et du repos au grand air, on doit déplorer que les inégalités sociales se fassent sentir jusque dans l'évolution des maladies infectieuses.

L'expérimentation vient encore démontrer l'importance de l'insuffisance alimentaire dans la prédisposition aux maladies infectieuses. On connaît les expériences de Canalis et Morpugo, qui, en affamant des pigeons naturellement réfractaires au charbon, ont pu leur conférer une infection charbonneuse mortelle. Si, dès les premiers symptômes, on leur restitue une alimentation régulière, l'affection s'arrête et guérit.

L'influence du sexe est relativement peu importante. Toutefois la grossesse, la puerpéralité, la lactation constituent des prédispositions aux infections. On voit fréquemment apparaître dans l'état gravide les premières manifestations de la tuberculose, et si la maladie existait

déjà, on constate souvent des progrès rapides. Il se produit une modification des mutations nutritives, qui affaiblit la résistance des tissus. Cette altération est démontrée directement pour certains organes, pour le système osseux, dont le contenu calcaire diminue parfois jusqu'à produire un état ostéomalacique, pour les dents, qui deviennent moins résistantes et finalement sont souvent envahies par la carie. Il faut citer ici les expériences intéressantes de Busse. Cet auteur a démontré que des inoculations faites avec de la levure rendaient malades les femelles gravides, mais qu'elles restaient sans effet sur celles qui ne l'étaient pas.

L'âge joue aussi un rôle important, mais variable. Dans la première année de la vie, alors que l'activité du nourrisson s'exerce surtout au niveau du tube digestif, les infections gastro-intestinales sont les plus fréquentes, tandis qu'au moment du développement du cerveau et plus tard, lors de la croissance, les affections se localisent souvent dans les méninges et dans le système osseux. Les maladies éruptives sont acquises principalement pendant la deuxième enfance; à cet âge, en effet, la prédisposition à ces affections est déjà générale. Pourtant, il n'est pas juste de conclure que les enfants ont pour ces maladies une prédisposition plus grande que les adultes, puisque les personnes qui n'ont pas été atteintes comme enfants les prennent plus tard comme adultes, quand elles se sont exposées à la contagion. Il n'y a à cette règle que peu d'exceptions déterminées, soit par une immunité naturelle persistante, soit par une immunité acquise, due à l'évolution latente de la maladie contractée pendant l'enfance.

Il n'en est pas de même de la diphtérie. Bien que les adultes puissent en être également affectés, ceux-ci sont pourtant loin d'être aussi prédisposés à l'infection, et comme une première atteinte de diphtérie ne procure qu'une immunité de courte durée, on peut affirmer que les enfants ont une prédisposition beaucoup plus grande pour cette maladie.

Un rapport inverse est constaté pour les infections typhiques et les pneumonies fibrineuses : la plupart sont observées pendant l'âge moyen ; les nourrissons en sont tout à fait exceptionnellement atteints.

A mesure que l'homme avance dans la vie, il est vacciné davantage contre les contaminations habituelles et il est ainsi soustrait à un grand nombre d'hétéro-infections vaccinales. Mais comme ses cellules sont moins vivantes, ses défenses moins efficaces, le vieillard est particulièrement exposé aux auto-infections. A chaque période de la vie, les conditions de réceptivité se modifient et changent, par là même, la nature des infections prédominantes.

A l'avènement de la bactériologie, le refroidissement, qui jusque-là était généralement invoqué comme la cause initiale d'une infection, fut considéré comme n'exerçant aucune influence. Une telle opinion ne put être maintenue longtemps ; l'apparition de nombreuses maladies infectieuses, à l'époque des transitions humides et froides, au printemps et en automne, est trop manifeste pour que l'on puisse nier son action dans la genèse des infections. Mais celles-ci une fois produites, peuvent être transmises à d'autres personnes qui se trouvent dans des conditions normales de santé. C'est que les bactéries,

par leur séjour dans un organisme préalablement soumis au refroidissement, sont devenues si virulentes qu'elles infectent sans cause adjuvante; la cause efficiente, le micro-organisme, suffit.

On a mis à contribution la méthode expérimentale pour rendre évidente cette action de la température. On a refroidi des animaux à sang chaud, échauffé des animaux à sang froid, après qu'on leur avait inoculé des bactéries qui, dans des circonstances ordinaires, n'engendraient aucune maladie. L'expérience de Pasteur est bien connue : une poule que l'on refroidit en lui immergeant les pattes dans l'eau courante périt du charbon, auquel elle résiste à l'état normal. Mais si on la retire de l'eau et la réchauffe à l'apparition des premiers symptômes de la maladie, l'évolution est enrayée. Par contre, les animaux à sang froid échauffés deviennent très réceptifs à l'égard de bactéries d'ordinaire inoffensives pour eux. C'est ainsi que les grenouilles peuvent prendre le tétanos. Schnitzler a même pu constater, quarante-quatre jours après l'inoculation, cette action pernicieuse de l'élévation de la température sur des grenouilles auxquelles il avait inoculé des cultures de streptocoques.

Des faits analogues sont observés sous l'influence du surmenage aussi bien physique que psychique. Manifestement, il favorise la genèse des maladies infectieuses. Sleevyk rapporte que des personnes habitant des localités à maladies paludéennes et restées indemnes, étaient prises d'accès typiques de fièvre intermittente à la suite d'une fatigue corporelle très grande ou d'un effort psychique excessif. Les observations des anciens médecins, que des

personnes gagnaient la fièvre typhoïde ou le choléra après de fortes excitations psychiques, comme la peur, ne sont certainement pas inexacts; seulement l'interprétation doit être différente. L'influence psychique déprimante crée la disposition qui rend possible l'infection ou fait apparaître l'infection déjà existante, mais restée à l'état latent. Cette influence nerveuse est singulièrement éclairée par les recherches de Schnitzler, qui a démontré que la chloroformisation rend la grenouille réceptive vis-à-vis du bacille tétanique. Et, à l'appui de l'influence prédisposante du surmenage, on peut rappeler le fait expérimental du rat blanc, naturellement peu réceptif, mais qui succombe au charbon à la suite de surmenage par le mouvement continu dans une cage tournante.

Il ressort des considérations développées devant vous que des conditions nombreuses et variées, en portant atteinte à l'activité phagocytaire, sont susceptibles de créer des dispositions locales ou générales aux invasions microbiennes; il ressort également que, si la disposition aux maladies infectieuses ne consiste souvent que dans l'absence d'une immunité naturelle ou acquise, sans qu'il soit possible de montrer quelque altération de notre économie, par contre, fréquemment aussi, la disposition est caractérisée par des états morbides locaux ou généraux plus ou moins prononcés. Et c'est à prévenir ces états et à augmenter la résistance de l'organisme, en renforçant ses processus défensifs, que doivent tendre tous nos efforts. Ainsi pourraient être évitées, dans bien des cas, des maladies lesquelles, une fois déclarées, deviennent trop souvent incurables.

Les aspects nouveaux de la préhistoire en 1906; par A. Rutot, membre correspondant de l'Académie royale de Belgique, conservateur au Musée royal d'histoire naturelle de Bruxelles.

INTRODUCTION.

Il y a cinq ans, à cette même place et dans les mêmes circonstances, notre savant confrère M. le professeur Fraipont donnait lecture de son discours intitulé.: *La Belgique préhistorique et protohistorique.*

Cette lecture avait pour but de faire connaître et de fixer les données acquises relatives à la préhistoire de notre pays à la fin de l'année 1901.

Il est probable qu'à beaucoup d'auditeurs, cinq ans compteront pour bien peu dans la marche d'une science et, dès lors, il leur semblera qu'un nouvel exposé d'une question déjà traitée est, en ce moment, assez inutile.

Les spécialistes savent cependant que, durant ces dernières années, la préhistoire, laissée longtemps dans le marasme, a pris, dans tous les pays où l'on s'intéresse à la science, une vigoureuse envolée, mettant en lumière quantité de données nouvelles.

En vérité, la préhistoire a réalisé plus de progrès en ces dernières cinq années que pendant la vingtaine qui les ont précédées.

Tant en Belgique qu'à l'étranger, beaucoup de recherches ont été couronnées de succès; aussi peut-on dès maintenant songer à établir, au moins pour l'Europe,

centrale, le bilan des données acquises ou à la veille de l'être.

C'est ce qui justifie la tentative que nous allons avoir l'honneur de faire devant vous, dans le cours de cette lecture.

Pour plus de clarté, nous suivrons l'ordre chronologique établi par la géologie et nous nous occuperons d'abord du résultat des recherches entreprises dans le but de découvrir les traces de nos plus primitifs ancêtres.

I. — LES INDUSTRIES PRIMITIVES OU ÉOLITHIQUES

A. — Les industries tertiaires.

Ces recherches datent de loin, car à peine Boucher de Perthes s'était-il convaincu de ce que la hache amygdaloïde rencontrée par lui dans les alluvions quaternaires de la Somme constituait un instrument taillé intentionnellement de main humaine, que, pressentant l'existence d'outils plus primitifs encore, il écrivait : « Ces outils, qu'une simple cassure ou la coupe naturelle du silex représentaient presque tout faits, ont probablement précédé les haches. Ces haches annonçaient déjà une certaine expérience et, conséquemment, un progrès. »

Plus tard, l'abbé Bourgeois présenta ses silex de Thenay et de Saint-Prest et, vers 1868, notre compatriote l'ingénieur Gustave Neyrinck recueillait dans les couches quaternaires à faune du Mammouth de Mesvin, près de Mons, les séries de silex qui furent présentées au Congrès international d'anthropologie et d'archéologie préhistoriques tenu à Bruxelles en 1872.

Enfin, en 1877, J.-B. Rames fit connaître sa découverte de silex travaillés dans les dépôts du Miocène supérieur des environs d'Aurillac, dans le Cantal.

Comme on le voit, dès les origines de la préhistoire, le problème de l'humanité primitive fut posé et il fut vivement discuté, plutôt avec faveur, lors des premiers congrès internationaux.

En 1872, la question prit même une véritable ampleur, et la notion de l'existence d'industries humaines à l'époque tertiaire fut accueillie très favorablement par l'élite des savants réunis à Bruxelles.

Cependant, chose singulière, pour des raisons qu'il est inutile de développer ici, le silence se fit peu à peu sur des découvertes considérées, en leur temps, comme sensationnelles; les recherches s'arrêtèrent et, à part quelques adhésions tenaces mais isolées, la belle envolée qui avait séduit tant d'esprits périclita et parut s'éteindre.

Elle ne s'éteignit cependant pas tout à fait; des étincelles couvaient sous la cendre, car dès 1885, les études furent reprises, et vers 1890, en Angleterre comme en Belgique, l'idée des industries primitives se représentait devant les sociétés scientifiques, soulevée par deux géologues : sir Joseph Prestwich et Émile Delvaux.

Toutefois, l'indifférence d'abord poursuivit son œuvre; mais, heureusement, la contradiction se mit enfin de la partie et, dès lors, du choc des idées devait jaillir la lumière.

C'est ce qui n'a pas manqué de se produire.

La contradiction calme et sérieuse, appuyée sur des faits précis, est l'un des principaux facteurs du progrès scientifique; elle oblige à n'en pas rester aux idées superficielles, aux théories toutes faites; elle force à scruter le

fond des choses, à étudier les circonstances, le détail, et souvent, de cet examen, sort une part de vérité fort appréciable.

Que manquait-il à la notion de l'existence des industries humaines primitives pour qu'elle ait ainsi connu le délaissement et l'abandon?

Il lui manquait la maturité et la précision.

En effet, il convient d'admettre que les données rassemblées jusqu'ici ne présentaient pas d'homogénéité suffisante; elles étaient parfois diffuses, incomplètement documentées ou datées, et surtout, les objets exhibés comme outils provenaient le plus souvent de cailloutis à éléments roulés par des eaux à cours rapide, ou bien restaient sans interprétation précise par simple défaut de compréhension de leur emploi.

Si l'on ajoute à cette incohérence l'intervention peu heureuse de personnes bien intentionnées, mais mal douées pour les débats scientifiques, venant compliquer une question déjà délicate par l'adjonction de conceptions risquées, telle celle des pierres-figures, ou par des nomenclatures bizarres, on comprendra combien l'idée, juste et simple en elle-même, devait être l'objet de suspicions et de défiances.

C'est à la séparation de l'ivraie du bon grain que, depuis l'an 1900, plusieurs préhistoriens ont sacrifié une bonne partie de leur temps et de leurs études.

Ils sont heureusement arrivés, en faisant passer les faits au crible de la saine raison, à des résultats décisifs.

Appliquant à leurs études la méthode scientifique, à laquelle les sciences basées sur l'observation des faits doivent de si riches moissons, c'est-à-dire en faisant intervenir l'expérimentation, la comparaison, la lumière des

sciences connexes; en se pénétrant de l'idée si naturelle que nos ancêtres primitifs, isolés en petits groupes familiaux au milieu d'une nature sauvage, devaient avoir d'abord l'unique souci de se nourrir, de s'abriter, de résister à des dangers multiples sans cesse renaissants, certains préhistoriens en sont arrivés à pouvoir expliquer clairement ce que sont ces instruments réputés, bien à tort, comme si mystérieux, ces Éolithes, puisqu'il faut les appeler par leur nom, à en faire connaître le classement, l'usage et la succession chronologique.

En effet, si nous considérons l'ensemble actuellement admis et bien connu de l'outillage des populations de l'âge de la pierre : paléolithique et néolithique, et si nous analysons cet outillage au point de vue du mode d'utilisation de chacun des types existants, nous reconnaissons que l'on peut y distinguer cinq catégories d'instruments qui permettent d'effectuer les cinq opérations primordiales résumant, en réalité, tout le travail manuel humain pouvant être exécuté au moyen d'outils.

Nous y rencontrons un premier groupe d'instruments destinés au martelage et qui sont appelés *percuteurs*. Un second comprend les outils servant au découpage : ce sont les *couteaux*; un troisième est constitué par les instruments utilisés au raclage, c'est-à-dire les *racloirs*; un quatrième est spécialisé au grattage, ou plutôt au rabotage : ce sont les *grattoirs*; et enfin un cinquième groupe réunit les outils destinés au perçage, connus sous les noms de *poinçons* ou *perçoirs*.

Si l'on examine attentivement chacune de ces grandes divisions, on reconnaît bien vite qu'elles sont susceptibles de subdivisions plus ou moins nettes, plus ou moins

importantes; mais ce que l'on remarque aussi, c'est que dans chaque groupe il existe deux catégories d'instruments, l'une de forme simple, parfois rudimentaire, l'autre composée d'instruments taillés intentionnellement ou même polis.

Le matériel de la première catégorie dérive généralement soit d'un simple rognon de matière première dure, soit d'éclats naturels ou artificiels, utilisés tels qu'ils sont, ou parfois sommairement accommodés pour la préhension par l'écrasement d'arêtes tranchantes ou de pointes pouvant blesser la main pendant l'utilisation.

Prenons quelques exemples :

D'abord, pour ce qui concerne les percuteurs, il en existe d'actifs et de passifs; ces derniers sont les *enclumes*.

Mais les percuteurs actifs peuvent se diviser en un certain nombre de sections, les unes à usage général, les autres à emploi spécialisé.

Dans la première section, nous trouvons d'abord le percuteur simple, globuleux : rognon naturel, bloc ou *nucleus* de débitage servant directement à marteler, à briser, à écraser, à débiter des éclats ou des lames, à tailler les instruments à usage spécialisé selon une forme voulue.

C'est là l'outil simple par excellence, à mode d'emploi toujours le même à toutes les époques; aussi est-il constamment semblable à lui-même, et le préhistorien qui se flatterait de pouvoir reconnaître l'âge d'un percuteur à son aspect serait certes bien téméraire.

A la suite de cette forme simple, il en vient d'autres analogues, auxquelles les noms de percuteur tranchant, de percuteur pointu, de retouchoir conviennent très bien.

Mais à côté de cette section d'outils à formes simples et primitives vient s'en placer une seconde, composée d'instruments à utilisation presque toujours très spécialisée, qui diffèrent d'une industrie à l'autre et que, souvent, ils caractérisent.

Dans cette catégorie de formes à taille intentionnelle viennent se ranger la hache en amande du Paléolithique, le tranchet, le casse-tête, la hache néolithique soit finement travaillée, soit polie, qui, tous, sont des percuteurs tranchants ou pointus à usage très spécialisé.

Si des percuteurs nous passons aux couteaux, nous remarquons des faits analogues, mais plus simples.

En effet, l'action de couper s'exécute très bien au moyen du tranchant naturel d'un éclat ou mieux d'une lame; aussi voyons-nous les couteaux, à toutes les époques, représentés par des lames longues et étroites, parfois retouchées là où l'index doit venir s'appuyer sur l'outil pendant le travail. Couteaux paléolithiques comme couteaux néolithiques sont semblables.

Cependant le groupe des instruments spéciaux n'en existe pas moins, car il comprend d'abord les *scies* à dents nettement accusées et intentionnelles et les admirables couteaux égyptiens finement taillés, merveilles de délicatesse, apparaissant vers la fin de l'époque de la pierre.

Les racloirs et les grattoirs constituent généralement des groupes simples et homogènes dans lesquels les spécialisations peuvent s'opérer sans difficulté ni vrai travail de façonnage.

Seule la forme extérieure varie quelque peu selon celle de l'éclat employé, mais souvent ces variations sont les mêmes aux différentes époques, et, en réalité, le préhistorien qui essaierait de déterminer l'âge d'un racloir ou

d'un grattoir d'après sa forme risquerait de se tromper à tout coup.

Rappelons que la présence de deux arêtes tranchantes sur l'éclat choisi pour servir d'instrument, a donné l'idée de doubler les points d'utilisation; c'est ainsi que la pointe dite « moustérienne » n'est qu'un racloir double à arêtes convergentes, comme il existe aussi des grattoirs doubles.

Reste enfin l'action de percer.

Celle-ci peut consister à forer des trous dans du bois, de l'os, ou à percer des peaux d'animaux, etc., et alors le volume de l'instrument est toujours assez réduit, à pointe généralement fragile. Dans cette première section à instruments simples, les poinçons ou perçoirs ne varient guère et constituent un ensemble très homogène au travers des âges.

Mais, de même qu'en traitant des percuteurs nous avons vu que nos lointains ancêtres ont éprouvé le besoin, largement partagé par nos contemporains, de percuter leurs semblables au moyen de casse-têtes et de haches, ils ont cru non moins indispensable de leur percer la peau au moyen de perçoirs très intentionnels, de forme bien étudiée et appropriée à l'usage, qui sont les poignards, les glaives, les lances, les sagaies et les flèches.

Donc, au travers des époques paléolithique et néolithique, nous rencontrons, dans chacune des manifestations du travail manuel, deux catégories d'instruments : 1° ceux servant d'*outils*, d'une facture toujours très simple, et 2° ceux destinés à un usage spécialisé et dès lors intentionnellement taillés, dont beaucoup n'ont guère eu d'autres emplois que de servir pour la chasse

ou d'envoyer des ennemis ou des concurrents dans un monde meilleur. Ces instruments sont donc des *armes*.

Et maintenant, si ayant étalé les pièces composant chacune des industries paléolithique et néolithique, après avoir séparé dans chaque groupe les outils et les armes, nous comparons ces matériaux à la série des instruments à facies primitif recueillis en position stratigraphique dans les couches antérieures au Paléolithique, c'est-à-dire aux Éolithes, que constatons-nous?

Nous constatons que, si les Éolithes ont été recueillis dans des couches de formation tranquille où les eaux à cours rapide, les vagues de la mer, les glaciers, les pressions et autres actions généralement invoquées n'ont eu à intervenir en rien, il existe une similitude complète, voire même une identité, entre le groupe des Éolithes et celui des *outils* proprement dits, qui se rencontre imperturbablement à travers les âges paléolithiques et néolithiques jusqu'au moment de l'introduction du métal.

En revanche, nous ne trouvons, parmi les Éolithes, aucune pièce intentionnellement taillée.

L'histoire complète de l'outillage de l'âge de la pierre peut donc se résumer comme suit :

1° Depuis l'instant où, dans la chronologie géologique, on rencontre des instruments travaillés de main d'homme jusqu'à la fin de l'époque de la pierre, on constate l'existence ininterrompue des cinq catégories d'outils simples, à usage généralisé, résumant les cinq actions primordiales du travail humain, les spécimens les plus anciens ne différant pas sensiblement des plus récents;

2° A un moment donné, qui correspond au commencement du Quaternaire moyen, c'est-à-dire à l'apparition

de la faune du Mammouth, viennent s'ajouter aux cinq catégories primordiales déjà signalées des instruments à usage spécialisé, intentionnellement taillés selon une forme préconçue, parfois polis et variant, dans une assez large mesure, au travers des temps. Ce sont ces instruments ou armes qui caractérisent réellement les industries qui les renferment.

Nous concluons donc que l'histoire de l'outillage humain de l'âge de la pierre comprend deux phases principales :

Une première, pendant laquelle ont *seules* existé les cinq catégories primordiales d'outils simples : percuteurs, couteaux, racloirs, grattoirs et perçoirs. Ces éléments constituent l'*industrie éolithique*;

Une deuxième, durant laquelle se sont développés côte à côte les deux facies, l'un formé par l'ensemble des *outils*, lesquels ont conservé jusqu'à la fin leurs caractères primitifs; l'autre constitué par l'ensemble des *instruments intentionnellement taillés* et à usage spécialisé. Cette seconde phase comprend à la fois le *Paléolithique* et le *Néolithique*.

L'étude des industries éolithiques successives a montré qu'elles sont sensiblement les mêmes, sauf un léger indice de progrès vers la fin; il est dès lors légitime de conclure que le principal caractère de la mentalité humaine de l'époque éolithique est la stagnation (1).

(1) Ainsi que nous avons déjà eu l'occasion de le dire, la mentalité éolithique peut être mise en parallèle avec celle de certains animaux vivant en société, telles les abeilles et les fourmis, dont les mœurs étonnent véritablement les observateurs attentifs. Mais ces mœurs sont toujours les mêmes, sans progrès apparent ni modification sensible, et il faudrait un changement de milieu important pour

Ces données générales exposées, jetons un coup d'œil rapide sur les industries éolithiques admises actuellement par les spécialistes en la matière.

Industrie de Thenay. — On se rappellera que la plus ancienne industrie signalée est celle recueillie par l'abbé Bourgeois dans l'Oligocène supérieur de Thenay. Les savants assistant au Congrès de Bruxelles se montrèrent, en général, assez favorables à son acceptation.

Toutefois, trois grandes fouilles récentes, pratiquées à l'emplacement des premières découvertes, n'ont plus permis de recueillir des silex utilisés semblables à ceux qui avaient été présentés jadis.

Il est donc prudent de réserver toute opinion au sujet des silex de Thenay.

Industrie d'Ota (1). — De l'Oligocène supérieur, il faut passer au Miocène supérieur pour retrouver des traces de l'humanité primitive.

Deux localités : Ota, en Portugal, et Aurillac, dans le

amener une transformation appréciable. D'autre part, on a souvent répété que l'utilisation d'un outil servant à augmenter la force ou à faciliter le travail est une conception purement humaine. Or, on connaît actuellement des insectes employant des outils, et un entomologiste américain a publié, en 1898, la description d'une sorte de guêpe (*Ammophila urnaria*), laquelle, après avoir pondu ses œufs dans un trou creusé dans le sable, puis remblayé, égalise le sol au moyen d'un grain de gravier serré dans les mandibules, afin d'effacer les traces du travail effectué en vue de la ponte.

(1) M. le Dr-Profr Max Verworn, qui s'est rendu récemment au Portugal pour y étudier la question des silex tertiaires, a reconnu que la localité dont le nom était toujours orthographié *Otta* doit s'écrire *Ota*.

Cantal, étaient citées comme possédant des gisements à silex travaillés.

Le Dr Max Verworn, directeur des Instituts physiologiques de Göttingen, auteur de la dernière fouille à Thenay, a étudié le gisement d'Ota. Il a reconnu qu'en présence des remaniements superficiels évidents, il n'existe aucune certitude quant à la présence de silex travaillés *in situ* dans la couche miocène, et dès lors ce gisement est à rayer de la liste des stations tertiaires.

Industrie du Cantal. — Mais, en revanche, les gisements du Cantal (Puy Courny et Puy de Boudieu) brillent d'un vif éclat.

Depuis leur découverte par J.-B. Rames, toutes les fouilles effectuées n'ont jamais manqué de fournir d'excellents matériaux.

Récemment le Dr Capitan, le Dr Max Verworn, le Dr Bonnet et nous-même, successivement guidés par MM. P. Marty et Ch. Puech, avons pu recueillir des séries d'Éolithes intacts, absolument convaincants et à l'abri de toute discussion.

Ces vénérables vestiges se rencontrent en position stratigraphique précise et sont accompagnés de débris de la faune caractéristique du Pontien, que les auteurs classent, les uns à la fin du Miocène, les autres à la base du Pliocène. Les formes animales prépondérantes sont le Mastodon et l'Hipparion.

Les Éolithes du Cantal sont donc les premiers documents sur lesquels la préhistoire peut se baser avec sécurité.

Industrie du Kent. — Du Cantal, il nous faut passer

dans le Sud de l'Angleterre pour retrouver l'industrie éolithique signalée par sir J. Prestwich dans les alluvions argileuses du Pliocène moyen du Chalk Plateau du Kent (1).

Pourquoi dater le gisement du Pliocène moyen, nous a-t-on souvent demandé?

Certes, la détermination n'a pu être encore faite par la paléontologie, mais l'âge des Éolithes du Kent est enveloppé dans un dilemme stratigraphique en somme très précis.

Ces silex sont situés sur un plateau élevé de plus de 150 mètres au-dessus du niveau de la mer qui baigne le pied des falaises.

Ce plateau avait précédemment servi de fond à la mer du Pliocène inférieur, et ce fond, soulevé, est actuellement parcouru par de profondes vallées.

Or, les Éolithes sont disséminés sur les parties du plateau primitif restées indemnes lors des premières érosions qui ont creusé l'ébauche des vallées.

On sait de plus que cette ébauche s'est produite dès le retrait de la mer du Pliocène inférieur et que le creusement s'est perpétué ensuite au travers du Pliocène moyen et du Pliocène supérieur pour se terminer pendant le Quaternaire moyen.

Pour satisfaire aux conditions du gisement, il ne reste donc possible que l'âge pliocène moyen

(1) Les recherches des préhistoriens anglais se sont peu à peu étendues sur tout le pourtour de la ceinture crétacée du bombement du Weald, et l'aire occupée par l'industrie du Pliocène moyen s'est ainsi très considérablement accrue.

Nous croyons pouvoir ajouter, à titre de dernière nouveauté, que M. Émile de Munck, explorant les Hautes-Fagnes, y a rencontré, d'accord avec nos prévisions, des instruments à facies éolithique dont la situation est analogue à celle des Éolithes du Kent.

Mais il y a plus, car le 16 octobre dernier, nous avons été personnellement constater la présence d'instruments primitifs sous les alluvions de la haute terrasse qui s'élève en pente douce à partir de 100 mètres au-dessus du niveau actuel des eaux de la Meuse (1).

Cette observation, à caractère stratigraphique précis, résout donc définitivement la question de la présence de l'homme pliocène en Belgique.

Industrie de Saint-Prest. — Si du milieu du Pliocène nous passons à la partie supérieure, nous rencontrons à la fois en France et dans le Sud-Est de l'Angleterre des gisements à Éolithes. Le plus ancien connu, signalé par l'abbé Bourgeois, est celui de Saint-Prest. Les silex travaillés se rencontrent dans des graviers fluviaux situés à la hauteur de la terrasse moyenne de la vallée de l'Eure, mais non orientés dans le sens actuel de cette vallée.

(1) Un auteur anglais, M. J. Russel Larkby, a découvert récemment, sur la terrasse supérieure de la vallée du Darent, un gisement d'Éolithes plus ou moins roulés en tout semblable à celui que nous avons observé sur la haute terrasse de la vallée de la Meuse. Ces Éolithes étaient, de plus, fortement striés, et l'on a interprété ces stries comme des traces d'une action glaciaire. Nos nombreuses observations sur les silex striés de tout âge nous ont conduit à ne pas admettre l'origine glaciaire de ces stries. Certes, il existe, notamment en Allemagne, des silex dont les stries sont d'origine glaciaire; mais il en est beaucoup d'autres pour lesquels le striage est dû à des actions très simples et où la pression des glaces n'intervient pas.

Ces silex sont accompagnés de la faune de l'*Elephas meridionalis*, qui date ainsi le dépôt.

D'autre part, des géologues et des préhistoriens anglais explorent avec succès, depuis quelques années, la région du Norfolk, où se rencontrent les couches de Cromer, surmontées des moraines glaciaires.

Or, l'un de ces explorateurs vient de nous transmettre six magnifiques Éolithes recueillis dans le terrain entourant de beaux ossements de l'*Elephas meridionalis* tirés des fouilles qu'il avait effectuées.

Cette découverte est à ajouter à celles de M. Lewis Abbott, et à d'autres déjà plus anciennes.

B. — Les industries éolithiques quaternaires.

Au Pliocène supérieur succède immédiatement le Quaternaire inférieur, et nous ne nous appesantirons pas sur le résultat des recherches, déjà exposé et connu (1).

Nous rappellerons que trois industries éolithiques successives apparaissent pendant cette époque : l'une à l'origine, c'est le *Reutélien* (2); une autre vers le milieu,

(1) Voir notamment : A. RUTOT, *Le Préhistorique dans l'Europe centrale. Coup d'œil sur l'état des connaissances relatives aux industries de la pierre en 1903, à l'exclusion du Néolithique*. (COMPTE RENDU DU CONGRÈS ARCHÉOLOGIQUE DE DINANT DE 1903, avec 268 pp. et 172 fig.)

(2) Nous venons d'explorer à Élouges et à Hornu-Wasmes deux gisements reutéliens en position stratigraphique. Le premier fournit des pièces absolument intactes, sans la moindre trace de roulage. Dans le second, les Éolithes ont à peine subi une légère usure par le frottement de l'eau chargée de sable de la crue moséenne.

c'est le *Mafflien*; enfin, la troisième et dernière industrie éolithique est répandue au sommet du Quaternaire inférieur; elle a reçu le nom de *Mesvinien*.

Notons en passant qu'un caractère important de ce dernier terme réside dans l'extension ou plutôt dans la généralisation du débitage intentionnel de la matière première utilisée, en vue de l'obtention d'éclats à bords tranchants.

Les prédécesseurs employaient, au contraire, de préférence les éclats naturels qu'ils rencontraient à profusion à la surface des régions à sous-sol crétacé, éclats qui convenaient du reste parfaitement pour remplir l'office qu'on en attendait.

Au sujet des Éolithes du Quaternaire inférieur, nous ajouterons qu'une pléiade de spécialistes, dont plusieurs géologues, explore en ce moment avec succès la France, le Sud de l'Angleterre, l'Allemagne du Nord, le Danemark, etc.; mais il convient de citer ici, d'une manière toute spéciale, les travaux du vénérable et éminent explorateur africain, le Dr G. Schweinfurth, dont les recherches préhistoriques, dans la vallée du Nil, en Tunisie et en Sicile, font sensation en ce moment.

Enfin, le Sud de l'Afrique recèle aussi de nombreux Éolithes et, d'autre part, le Dr H. Klaatsch, parti pour une longue et brillante mission en Australie, nous annonçait l'an dernier la découverte d'Éolithes dans les couches à *Diprotodon* de ces régions lointaines.

Après cet exposé, nous aurions pu passer immédiatement à l'étude des transformations qu'a subies le Paléolithique, s'il n'avait été nécessaire de dire quelques mots au sujet d'une observation dont certains préhistoriens ont cru pouvoir se servir avec éclat pour essayer de ren-

verser les conclusions si intéressantes et si attachantes qui découlent de l'étude des industries primitives.

Il s'agit des constatations faites dans une usine à ciment, près de Mantes, où des rognons de silex bruts, battus pendant vingt-neuf heures par les herse en fonte d'un malaxeur tournant à raison de quatorze tours par minute, se transforment en cailloux offrant, disait-on, à tel point tous les caractères des Éolithes, que la distinction n'était pas possible.

De là à déclarer que tous les Éolithes ne sont que des cailloux charriés dans des eaux torrentielles, il n'y avait qu'un pas.

Nous avons naturellement étudié à fond la question au moyen de matériaux provenant des malaxeurs d'usines diverses et, plus récemment, de l'usine de Mantes elle-même, à nous communiqués par le Dr Capitan.

Nous avons été véritablement étonné et peiné de constater la légèreté avec laquelle des savants estimés se sont aventurés dans le débat en se basant sur d'aussi faibles arguments.

En effet, au lieu de venir étudier à Bruxelles les matériaux originaux sur lesquels nous nous appuyons, nos contradicteurs se sont bornés à comparer les cailloux de Mantes à quelques pièces du Reutel envoyées en 1900 à M. Laville, pour le guider simplement dans des recherches autour de Paris que nous attendions de son obligeance.

Mais tous les Éolithes sont loin de provenir du Reutel, où, précisément, ils ont subi un certain roulage, et c'est pour cette raison que, prévoyant l'objection qui pouvait nous être faite, nous nous sommes, depuis plusieurs années, efforcé de récolter nos Éolithes dans des coupes

où les spécimens sont intacts, à l'abri des diverses actions naturelles que l'on s'est plu à invoquer successivement pour les combattre.

Dès lors, que les silex prennent, en s'entrechoquant dans les malaxeurs ou dans des torrents, toutes les formes qu'il leur plaira, ils porteront toujours les traces évidentes du roulage auxquelles nos pièces échappent totalement.

Mais alors, nos Éolithes intacts et les cailloux roulés et esquillés des malaxeurs et des torrents cessent d'être comparables, puisqu'ils n'ont plus de point commun!

Le bruit fait autour des silex de Mantes s'est, du reste, déjà bien apaisé et il s'efface progressivement à chaque visite de savants désintéressés, qui viennent étudier sur place nos matériaux dans le but de se former une opinion définitive sur le sujet.

Leur avis est que la machine de Mantes fabrique, bien inconsciemment, de pauvres imitations de certains outils primitifs qui auraient été, depuis leur abandon, repris et charriés par des cours d'eau quaternaires ou modernes à allure rapide et, par conséquent, défigurés et roulés.

Enfin, la théorie de la fabrication des Éolithes par les eaux torrentielles vient de recevoir son coup de grâce depuis les consciencieuses recherches de MM. E. de Munck et G. Ghilain dans le lit des torrents descendant des Hautes Fagnes ardennaises. Ces zélés explorateurs, en travaillant isolément, en sont arrivés exactement au même résultat. Nous avons signalé ci-dessus la découverte d'Éolithes pliocènes répartis sur les tapis de silex du plateau des Hautes Fagnes, où on les rencontre intacts, à angles vifs, tels que nos primitifs ancêtres les ont rejetés sur le sol après utilisation et retouche. Or, à leur

source, les torrents sortent des bords du plateau et ils entraînent ainsi, puis charrient dans leur lit, les éléments de l'amas de silex, y compris les Éolithes. MM. de Munck et Ghilain ont, chacun de leur côté, suivi ces torrents en recueillant de distance en distance les Éolithes charriés. Les matériaux rassemblés démontrent, en toute évidence, que le seul effet produit consiste en un roulage rapide, par usure des arêtes, conduisant à la disparition totale des Éolithes dès 2 à 5 kilomètres de la source du torrent considéré. Les spécimens successifs rendent admirablement compte de l'action produite, et rien n'est plus suggestif que de considérer la suite des pièces recueillies, qui montrent tous les stades du roulage. Au lieu de fabriquer des Éolithes, il est maintenant démontré que les torrents les détruisent en les transformant rapidement en simples cailloux roulés.

Beaucoup de bruit pour peu de résultats résume donc la conclusion logique à tirer de la campagne engagée contre les Éolithes.

II. — LES INDUSTRIES PALÉOLITHIQUES.

Nous aborderons maintenant les modifications qu'il y a lieu d'introduire dans le domaine des industries paléolithiques.

Actuellement encore, la majeure partie des préhistoriens admettent la classification, déjà bien ancienne, de G. de Mortillet, c'est-à-dire la succession : Chelléen, Acheuléen, Moustérien, Solutréen et Magdalénien.

Certains même, influencés par la subtilité apparente de quelques divisions, surpris par des faits dont ils ne saisissent pas le sens, tendent à simplifier encore cette

classification et à remplacer les trois premiers termes : Chelléen, Acheuléen et Moustérien, par une seule division : le Chelléo-Moustérien.

Quelque chose comme la Préhistoire mise à la portée de toutes les intelligences !

Heureusement, la géologie est accourue pour enrayer ce recul, et non seulement les trois termes fragiles de G. de Mortillet ont été énergiquement confirmés, mais un nouveau, d'importance capitale pour l'histoire de l'Humanité, a pu leur être adjoint.

Avant de passer au détail, quelques points généraux devront être élucidés.

On sait que les premières phases du développement de l'Humanité quaternaire se sont passées au grand air, au bord des rivières, sur les emplacements à matière première abondante et directement utilisable.

Il s'ensuit que les restes des industries concordant avec ces phases se rencontrent parfois en position stratigraphique précise, mais le plus souvent aussi en situation remaniée dans les alluvions fluviales caillouteuses de bas niveau.

Il est également admis que les dernières phases industrielles ont concordé avec le mode d'habitat de l'homme dans des cavernes, la majeure partie de l'outillage se trouvant dans les dépôts spéciaux qui les remplissent.

Ces dépôts n'étant pas directement assimilables à ceux sédimentés par les cours d'eau dans leurs vallées, aucune corrélation sérieuse ne pouvait être tentée et, jusque dans ces derniers temps, nous nous trouvions encore devant le problème posé il y a quarante ans.

Les industries des cavernes sont-elles superposées à

celles des alluvions fluviales, ou bien y a-t-il chevauchement ou dualisme?

Ce qui retardait la solution résidait en ce que, dans notre pays, les industries paléolithiques cessent d'apparaître, dans la série des couches quaternaires, à partir du milieu de l'assise moyenne; la porte restait ainsi ouverte à toutes les hypothèses.

Actuellement, les limons du Nord de la France et le Löss de la Basse-Autriche (1) ont parlé, de sorte que tous les niveaux d'alluvions, depuis les plus inférieurs jusqu'aux supérieurs, renferment des restes d'industries, et leur succession montre qu'il y a simplement continuité sans dualisme.

Le Paléolithique peut donc se subdiviser en deux groupes distincts : l'un, inférieur, renfermant les industries des alluvions anciennes et que nous pourrions nommer *groupe alluvial*; l'autre, supérieur, comprenant les

(1) A Paris, à Saint-Acheul, au Havre et en quantité d'autres points, de patients et zélés chercheurs ont recueilli des industries à trois niveaux différents dans la masse des limons. C'est ainsi qu'ils ont découvert un premier niveau à facies acheuléen vers le sommet du limon hesbayen; un second, très important, à facies moustérien, existe à la base du limon supérieur dit *Ergeron*; enfin, un troisième se montre entre l'*Ergeron* et la *Terre à briques*, et renferme une industrie de lames analogue au Magdalénien.

Dans la Basse-Autriche, le *Löss*, considéré comme d'origine éolienne par les géologues qui l'ont étudié, a fourni à son tour plusieurs niveaux de foyers à faune du Mammouth contenant des industries intermédiaires entre le Moustérien et le Solutréen.

Ajoutons que dans la vallée de la Vézère, en Périgord, MM. le Dr Capitan, E. Rivière et G. Chauvet ont rencontré à la Micoque un gisement dont l'âge paraît correspondre exactement à la transition entre le facies supérieur de l'Acheuléen et le Moustérien.

industries troglodytiques, avec, entre les deux, une période de transition quelque peu hétérogène, présentant à la fois un facies alluvial et un facies troglodytique, et que nous continuerons à appeler *Moustérien*.

Ces principes nous permettent d'aborder maintenant, avec plus de clarté, l'exposé des transformations subies par les deux groupes industriels : alluvial et troglodytique.

Tout d'abord, revenons sur la prétendue fragilité des termes Chelléen et Acheuléen.

Rappelons que, primitivement, il n'existait à leur place qu'un terme dénommé Acheuléen; mais plus tard, G. de Mortillet, influencé par les mélanges d'instruments qu'il constatait parmi les silex qu'on lui offrait en vente à Saint-Acheul et croyant que ce même mélange existait aussi dans le cailloutis qui renfermait, prétendument, tous les silex, il crut utile de chercher une autre localité type.

Il trouva — bien malheureusement — les ballastières de Chelles, sur la Marne, où le mélange qui n'existait à Saint-Acheul que grâce à la négligence des vendeurs, se trouvait réalisé dans la nature de la manière la plus certaine et la plus complète.

Le nom de Chelléen remplaça donc, désavantageusement, celui d'Acheuléen.

Mais M. d'Ault du Mesnil avait remarqué depuis longtemps, à Abbeville, que les instruments soi-disant mélangés se rencontrent au contraire nettement répartis dans une série de couches superposées, et ce préhistorien put établir, notamment, que les instruments amygdaloïdes grossiers occupent un niveau inférieur à celui des instruments bien travaillés.

G. de Mortillet se laissa enfin convaincre et, conservant le nom de Chelléen pour les instruments grossiers, il adopta celui d'Acheuléen pour les instruments taillés à petits éclats.

Néanmoins, le savant préhistorien français fut guidé plutôt par la morphologie que par la géologie en cette occurrence ; aussi, timidement présenté, l'Acheuléen nouveau fut accueilli avec défiance par la masse des préhistoriens, dont beaucoup, troublés par la présence, dans les deux divisions, de racloirs doubles dits « pointes moustériennes », cherchèrent à éluder la difficulté en créant le Chelléo-Moustérien.

Mais rompons au plus tôt avec cette triste période de la préhistoire et passons de l'époque de flottement et d'indécision à celle de la précision due aux applications de la méthode géologique.

Et tout d'abord, notons que certains récriminent, voudraient réduire la portée de la méthode et faire douter de son efficacité, sous prétexte de trop d'extension donnée à des observations locales ; il faut préférer, disent-ils, le simple au compliqué.

Le malheur est que, en science, les choses sont ce qu'elles sont et non ce qu'on désire qu'elles soient.

Si donc les choses sont compliquées, nous n'avons qu'à nous incliner et à essayer de les débrouiller.

Prenons un exemple :

Dans le cailloutis fluvial épais qui recouvre une partie du Limbourg, on rencontre, outre des galets de roches très diverses, des fossiles : ossements de mammifères, céphalopodes, gastropodes, lamellibranches, brachiopodes, échinodermes, polypiers, etc.

Voilà un fait ; que faut-il en conclure ?

Les esprits simplistes diront : Tous ces fossiles se rencontrent mélangés dans la même couche géologique, donc ils sont tous de même âge ; ce sont les fossiles propres à la couche considérée.

Mais les paléontologues reconnaissent à première vue que, dans l'amas de fossiles récoltés, il se trouve des espèces quaternaires, tertiaires, secondaires et primaires, qui n'ont absolument rien de commun entre elles.

En réalité, dans le cailloutis, le mélange est simplement dû aux apports de la Meuse charriant des fragments rocheux de la longue série des couches au travers desquelles sa vallée s'est creusée.

Chose bizarre, des personnes qui acceptent ce dernier raisonnement lorsqu'il est question de fossiles, déclarent ne plus l'admettre lorsqu'il s'agit d'instruments d'origine humaine.

Elles préfèrent accepter la contemporanéité d'éléments disparates, fauniques et industriels, renfermés dans d'épais graviers fluviaux, ayant manifestement subi des remaniements énergiques, plutôt que d'admettre les données nettes et précises fournies par des coupes compliquées, mais où tous les phénomènes successifs se sont enregistrés, où aucun remaniement ne s'est produit, où industries et faunes sont restées telles qu'elles ont été abandonnées.

Et l'on continue à admettre que le contenu des ballastières de Chelles est plus significatif que celui des magnifiques coupes, certainement compliquées, de l'exploitation Helin, à Spiennes, ou de celles de Saint-Acheul, si magistralement explorées par M. le professeur Commont, d'Amiens.

L'essence même de la science est d'être tolérante et, certes, chacun a toute liberté de penser comme il l'entend; mais j'ai trop confiance dans la rectitude de l'esprit de la génération qui nous suit pour que des manières de voir aussi simplistes que celle que nous venons de signaler puissent persister encore longtemps.

Entrons maintenant dans l'exposé des transformations du Paléolithique alluvial.

Le Paléolithique alluvial.

L'industrie strépyienne.

Si l'on examine certaines collections récoltées vers la fin du siècle dernier dans les gisements dits classiques, dont la collection d'Acy, exposée au Musée de Saint-Germain, est un type, il suffit d'un peu de pratique pour y reconnaître, mélangés, des instruments, les uns à facies rudimentaire, les autres, beaucoup mieux travaillés, indiquant nettement un progrès, un perfectionnement.

Il serait aisé de subdiviser cet amas hétérogène en trois catégories différenciées par le degré d'achèvement du travail, auquel s'ajoutent parfois divers aspects de patine, de poli, d'usure, etc.

Cependant personne n'a jamais tenté d'opérer ce triage, car tous les instruments étant réputés de même âge, puisqu'ils se rencontrent dans le même cailloutis, on se borne à expliquer les différences constatées par la maladresse des primitifs ouvriers.

Les pièces les moins parfaites sont baptisées malfaçons, rebuts de fabrication, etc.

Or, lorsqu'on abandonne les ballastières pour opérer

des recherches dans les coupes montrant des superpositions de sables, de glaises, de limons, séparés par de minces lits caillouteux, c'est-à-dire en des points où les dépôts, abandonnés par de faibles cours d'eau non torrentiels, se sont superposés de manière à enregistrer la suite des phénomènes, on rencontre, effectivement séparées, à des niveaux différents, les industries et les faunes trouvées à l'état de mélange dans les ballastières.

La coupe de l'ancienne exploitation Helin, à Spiennes, est surtout remarquable à cet égard. Au-dessus de deux niveaux à industrie éolithique, elle présente trois niveaux paléolithiques dans lesquels se trouve réalisé, de manière naturelle, le triage que l'on était tenté d'opérer à la vue du mélange provenant des ballastières.

Dans la coupe signalée ci-dessus, on rencontre, en effet, au niveau où apparaît pour la première fois la faune du Mammouth, une industrie d'un puissant intérêt, car elle est constituée d'un fonds d'outils à facies éolithique, accompagné d'instruments intentionnellement taillés et à usage spécialisé, d'aspect rudimentaire, dont la caractéristique est que le travail de fabrication se réduit au strict minimum nécessaire pour atteindre le but désiré.

Pendant l'époque représentée par ce niveau, un fait d'importance capitale s'est donc passé. De la stagnation, la mentalité humaine a évolué par l'adjonction du raisonnement.

Ces instruments rudimentaires, confectionnés pour effectuer une action spéciale et préconçue, viennent changer le cours des choses et, depuis leur apparition, l'évolution, l'invention, le progrès n'ont plus cessé d'influencer l'esprit humain.

On ne pourrait donc trop insister sur cette constata-

tion, mais on peut regretter que ce changement profond concorde aussi avec un développement inattendu d'instruments à facies offensif ou défensif qui sont des armes.

L'aspect de cette industrie nouvelle, dans laquelle apparaît nettement *pour la première fois* le principe de la taille intentionnelle, nous oblige donc à la placer, par définition, dans la grande époque paléolithique dont elle constitue le terme inférieur.

Nous avons proposé, pour cette industrie, le nom de *Strépyien*, du village de Strépy, où de splendides gisements de cette époque ont été découverts.

Lorsque notre proposition fut faite, quantité de préhistoriens protestèrent. C'est là un fait tout local, disait-on, dont on ne peut tenir compte!

Le fait est-il réellement aussi local qu'on veut bien le prétendre?

Nous n'en croyons rien, car en outre des gisements classiques du Nord de la France (1), voilà qu'on découvre le Strépyien en beaucoup de points de la vallée de l'Oise, tout le long de la vallée de la Dordogne (2), dans la

(1) Le Musée royal d'histoire naturelle de Bruxelles possède, de Saint-Acheul, au moins une centaine de magnifiques instruments strépyiens typiques. Récemment, en examinant les collections d'Acy au Musée de Saint-Germain, nous y avons remarqué notamment deux magnifiques poignards bien patinés, provenant de Thennes, près d'Amiens, identiques à ceux que nous recueillons en Belgique dans la vallée de la Haine. Chelles et Cergy renferment également de très bons instruments strépyiens.

(2) Le Musée de Bruxelles a récemment reçu une superbe série d'instruments strépyiens des terrassements exécutés pour l'édification d'un barrage à Bergerac (Dordogne). Un niveau inférieur du gisement de la Micoque vient de fournir à M. Peyrony, instituteur aux Eyziez, de nombreuses pièces strépyiennes.

Vezère, dans le Cantal, etc. En Angleterre, on le constate dans la vallée de la Tamise et celles de ses affluents; en Allemagne dans la vallée de l'Elbe, en Danemark dans des couches interglaciaires, et actuellement on le poursuit dans tout le Nord de l'Afrique, depuis l'Algérie jusque l'Égypte (1), en Asie, dans l'Inde (Madras) et même au Japon (2).

Le « fait local » semble donc prendre une extension non soupçonnée par les opposants.

L'industrie chelléenne.

A l'exploitation Helin, au-dessus du niveau strépyien, s'étend un lit de sable fluvial à allure tranquille, surmonté d'un second niveau caillouteux très mince renfermant à son tour une industrie.

Ce qui frappe tout d'abord, c'est la présence de l'instrument amygdaloïde taillé à grands éclats sur les deux faces, c'est-à-dire entièrement décortiqué, qui constitue le type de l'industrie chelléenne de G. de Mortillet.

(1) M. le Dr G. Schweinfurth a bien voulu faire don au Musée de Bruxelles d'admirables séries d'Éolithes et de Paléolithes d'Égypte et de Tunisie. Parmi les objets paléolithiques se remarquent des pièces de type strépyien pur, recueillies en position stratigraphique dans les dépôts de la basse terrasse de la vallée du Nil, à Qurna, près de Thèbes. M. le Dr Capitan possède de magnifiques pièces de la même industrie provenant d'alluvions fluviales anciennes de la Tunisie.

(2) La collection du Dr Capitan, professeur à l'École d'anthropologie de Paris, renferme, parmi de nombreux matériaux paléolithiques et néolithiques provenant des environs d'Hakodate (Nord du Japon), plusieurs pièces à facies strépyien et notamment un poignard à manche réservé identique à ceux recueillis en Belgique.

Nous sommes donc au niveau de l'industrie chelléenne pure.

Mais que de divergences avec la diagnose du maître au sujet de la définition de cette industrie !

On nous répète que l'instrument amygdaloïde ou coup-de-poing constitue à lui seul toute l'industrie chelléenne, qu'il est véritablement l'outil primitif, bon à tout faire.

Les faits constatés sont bien différents, sans compter que les outils bons à tout faire sont souvent ceux avec lesquels on ne fait rien de bon.

Comment les Chelléens n'auraient-ils pas connu les couteaux, les racloirs, les grattoirs et les perçoirs, alors que tous leurs prédécesseurs les connaissaient depuis le Miocène supérieur ?

Il suffit de comparer une série de silex strépyiens à une série chelléenne pour conclure que cette dernière industrie n'est qu'un perfectionnement technique de la précédente, avec adjonction de quelques armes nouvelles.

L'extrême simplicité de l'outillage chelléen est donc une illusion ; G. de Mortillet a été victime de la « belle pièce ».

Contrairement à ce que l'on nous a appris, le Chelléen, aux points les plus favorisés, peut donc renfermer, outre les outils descendants directs des Éolithes et les diverses variétés du coup-de-poing, des casse-têtes, des tranchets, des haches à tranchant transversal, des poignards, des glaives, ainsi que des têtes de lances, de javelots et de flèches.

Quelle est, actuellement, l'extension mondiale du Chelléen ?

Elle est à peu près la même que celle du Strépyien avec moins d'étendue dans l'Europe centrale.

En somme, nous connaissons le Chelléen le long d'une large zone partant de la péninsule Ibérique (1), traversant la France, l'Angleterre et la Belgique, puis l'Italie, l'Algérie, la Tunisie et l'Égypte, d'où elle passe, par les Indes (2), à l'Indo-Chine et au Japon.

Enfin, la découverte d'instruments à facies chelléen dans des alluvions fluviales vient d'être signalée, dans l'Amérique du Sud, par M. Félix Outes, de Buenos-Aires.

L'industrie acheuléenne.

- Revenant encore à l'Exploitation Helin, nous constatons l'existence, au-dessus d'une glaise recouvrant le niveau chelléen, d'un dernier niveau industriel.

L'inventaire de celui-ci montre qu'il y existe, avec des nuclei, des percuteurs, des couteaux, des racloirs et des grattoirs, des instruments amygdaloïdes taillés à petits éclats sur les deux faces, de forme régulière, à bords rectilignes, ainsi que des éclats à double tranchant utilisés comme racloirs, dits « pointes moustériennes ».

Les coups-de-poing attirent surtout l'attention par leur belle facture, ce qui en fait des représentants de l'instrument acheuléen typique de G. de Mortillet.

(1) Gisement de San Isidro, près de Madrid, dont le Musée d'histoire naturelle possède de superbes échantillons, grâce à la générosité de M. l'ingénieur L. Siret.

(2) Allusion à la découverte de M. Seton-Karr d'instruments du Paléolithique inférieur dans des latérites anciennes, près de Madras. On se rappellera aussi les magnifiques instruments amygdaloïdes rencontrés le long de la côte des Somalis (Afrique orientale).

Quant aux armes, elles se raréfient, ainsi, du reste, que la population.

A ce sujet, un point intéressant à faire remarquer, c'est qu'en dehors des stations, et contrairement à ce qui s'est passé pendant le Strépyien et le Chelléen, on rencontre, disséminés, des instruments acheuléens isolés, souvent fragmentaires.

Cette observation nous fait saisir sur le vif l'émigration forcée des dernières familles acheuléennes, chassées par le rude climat qui paraît avoir concordé avec l'apogée du glaciaire Rissien du professeur A. Penck.

Après la progression maximum des glaces, le climat s'adoucissant, des quantités d'eaux de fusion des glaciers des Vosges et des Alpes ont dû s'écouler vers nos régions, mais ces eaux ne trouvant pas d'exutoire vers le Nord, toute issue étant fermée par le recouvrement glaciaire septentrional, une formidable crue se produisit, qui abandonna, sur une grande partie de la Belgique et du bassin de Paris, un limon argileux, gris, fin, que nous appelons *limon hesbayen*.

Ici se termine l'histoire des Acheuléens de Belgique, mais non celle des Acheuléens en général.

Depuis le bord sud du bassin de Paris jusque dans le Midi de la France, nous trouvons ces peuplades à l'abri et tranquilles, perfectionnant sans cesse la technique de leur admirable industrie.

Mais bientôt, trompés par les fluctuations de la fin de la grande crue hesbayenne, épiant le retrait de la nappe liquide pour regagner le Nord, nous les voyons s'avancer pour rétrograder de nouveau.

Une poussée des populations acheuléennes se constate notamment entre le dépôt du limon gris, argileux, et

celui du limon fendillé qui le surmonte. Les familles qui s'étaient imprudemment avancées furent surprises par une nouvelle crue et abandonnèrent; en beaucoup de points du Nord de la France, des restes importants de l'industrie de l'époque.

Cette industrie n'est nullement identique à celle du niveau acheuléen situé sous le limon hesbayen, et l'on y rencontre un groupe d'instruments d'une perfection de travail qui n'avait jamais été atteinte.

C'est le niveau de ces superbes coups-de-poing minces, à contour régulier, parfois triangulaires, élégants, couverts d'une patine porcelanée blanche, de tous points remarquables.

Ce deuxième niveau acheuléen, à peine connu jusqu'ici, concorde certainement avec l'apogée de la taille du silex; on ne trouve, plus tard, que le Solutréen et la fin du Néolithique, en Scandinavie et en Égypte, qui puissent soutenir la comparaison.

L'Acheuléen inférieur occupe l'aire déjà couverte par le Chelléen, mais avec moins de densité; le niveau supérieur semble être encore plus localisé.

Le Paléolithique troglodytique.

Nous aborderons maintenant les aspects nouveaux qu'ont pris les industries troglodytiques.

Rappelons que, jusque dans ces derniers temps, à peu près tous les préhistoriens admettaient la classification de G. de Mortillet, c'est-à-dire la succession : Moustérien, Solutréen et Magdalénien, malgré les résultats si nets et si décisifs des fouilles effectuées dans les

cavernes de la Belgique par notre éminent confrère M. Éd. Dupont.

Ce savant, qui, après 1872, avait dû arrêter ses recherches à cause de ses absorbantes fonctions de Directeur du Musée royal d'histoire naturelle, a eu l'occasion, dans ces dernières années, de reviser le classement des immenses matériaux qu'il avait recueillis, en vue de leur exposition dans les nouvelles Galeries nationales du Musée.

En outre des niveaux de Montaigle, du Trou Magrite, de Goyet et de Chaleux, M. Éd. Dupont a pu reconnaître l'existence de deux termes nouveaux, qui, précisément, viennent s'ajouter aux deux extrémités de la série.

Antérieur au niveau de Montaigle, celui d'Hastière apparaît bien caractérisé, et, d'autre part, l'éminent explorateur a pu ajouter, au-dessus du niveau de Chaleux, un terme très intéressant, qui est celui du Trou du Chêne, dans la vallée de la Molignée.

Dans la caverne d'Hastière, il existe trois niveaux ossifères superposés, avec industrie homogène composée en majorité d'outils de silex à facies moustérien, accompagnés des premiers rudiments de l'utilisation de l'os.

Le niveau de Montaigle est caractérisé par la présence d'un groupe lithique à formes moustériennes en évolution, associées à d'assez nombreux objets en os et en ivoire utilisés comme outils, comme armes, comme sifflets ou pour la parure.

C'est là qu'apparaît une forme d'instrument en ivoire, sorte de losange plat, très allongé, à base fendue, dite « pointe d'Aurignac ».

Cette pointe avait d'abord été interprétée comme tête de flèche ou de sagaie, mais on penche actuellement

pour la considérer comme une sorte de passe-fil pour le tissage.

Au même horizon se montre aussi un grattoir sub-triangulaire épais, de forme spéciale, dit « grattoir Tarté ».

Dans le niveau du Trou Magrite, l'instrument amygdaloïde s'éteint et les formes moustériennes perdent de plus en plus leurs caractères, tandis que les lames, très retouchées, deviennent prépondérantes et sont accompagnées de pointes de flèches à pédoncule.

Quelques rares pièces ovales allongées semblent annoncer le Solutréen.

L'industrie de l'os, de l'ivoire et du bois de Renne prend une extension toujours plus grande; les pointes d'Aurignac, moins bien caractérisées que les précédentes, vont disparaître.

Enfin, la sculpture et la gravure font leur apparition, la première sous forme d'une statuette féminine en ivoire, la seconde comme dessin sur bois de Renne, visible notamment sur un « bâton de commandement » (1).

En pénétrant dans le premier niveau ossifère de Goyet, nous entrons dans un autre monde. Les formes moustériennes ont à peu près disparu, les lames sont définitivement prépondérantes et servent à la confection des racloirs, des grattoirs et des burins.

(1) On sait que plusieurs interprétations ont été données au sujet de l'usage de ces bâtons. On les a assimilés d'abord à des signes du pouvoir des chefs de tribus, puis on les a considérés comme fibules pour fermer les manteaux de peau. L'opinion actuelle tend à en faire plutôt des bâtons de sorciers ou de féticheurs, ce qui concorde avec l'idée qu'on se fait des populations troglodytiques à la suite de la découverte des grottes gravées et peintes.

L'industrie de l'os et du bois de Renne est toujours florissante, et c'est là que se montrent, pour la première fois, ces curieux instruments barbelés dénommés « harpons ».

Les belles aiguilles en os, avec chas percé, se généralisent et les objets de parure, coquilles, pendeloques, etc., sont aussi fort en honneur.

Du niveau d'Hastière à celui de Goyet inclus, la faune, très riche, est celle dite « du Mammouth ».

Le Trou de Chaleux nous montre une industrie lithique quelque peu en décadence; elle est toujours à base de lames, mais celles-ci s'atténuent. On en fait encore des grattoirs et des burins, mais elles servent aussi beaucoup à la confection des nombreux perçoirs, souvent très petits, pour percer le chas des aiguilles et aussi à la fabrication des minuscules racloirs à encoches destinés à arrondir les esquilles d'os détachées dans le but d'en fabriquer ces mêmes aiguilles.

Les objets pouvant servir à la parure sont très recherchés, ainsi que l'oligiste pour la peinture du corps.

Au niveau de Chaleux, le Mammouth a disparu ainsi que le Rhinocéros à narines cloisonnées, et la faune régnante est celle dite « du Renne ».

Enfin, vers le sommet du remplissage du Trou du Chêne et du Trou du Sureau, à Montaigle, se rencontrent, avec de nombreuses lames du type de Chaleux, de petits instruments très finement travaillés, à contours généralement réguliers, triangulaires, qui se sont développés un peu plus tard hors des cavernes, sur les promontoires rocheux que contourne la Meuse, ou dans les plaines de la Campine, où ils constituent l'industrie Tardenoisienne.

La même industrie troglodytique a aussi été signalée, accompagnée du Renne, à l'entrée de la grotte de Remouchamps et dans la caverne d'Engis.

Ainsi se présente l'industrie troglodytique dans notre pays.

Si l'on compare les divers termes de cette industrie à ceux rencontrés dans les cavernes de la célèbre vallée de la Vezère, on remarque d'abord que l'industrie troglodytique de cette région débute par un ensemble d'instruments de pierre déjà connu dans l'Acheuléen, mais réparti en proportions différentes.

On y rencontre quelques coups-de-poing du type acheuléen, de très nombreux racloirs, d'assez abondants racloirs doubles dits « pointes moustériennes », des grattoirs assez peu soignés et quelques lames.

Cet ensemble, parmi lequel n'apparaît aucun instrument en os et en ivoire et qui est accompagné de la faune du Mammouth, a été pris par G. de Mortillet comme type du niveau troglodytique inférieur sous la dénomination de « Moustérien » (1).

Le niveau d'Hastière de M. Dupont présente une industrie à peu près semblable, mais à côté des instru-

(1) Il s'en faut de beaucoup que le Moustérien constitue un type précis et homogène. En effet, des fouilles effectuées récemment par M. le lieutenant M. Bourlon, sous l'abri de la terrasse de 12 mètres, dans la falaise rocheuse du Moustier, ont permis de reconnaître l'existence de six niveaux superposés dont le supérieur est de l'âge de Cro-Magnon et de Gorge d'Enfer, tandis que les cinq autres représentent des phases diverses du Moustérien proprement dit et montrent des variantes assez sensibles. Le *type* moustérien représente alors pour ainsi dire la « moyenne » de l'ensemble des trouvailles faites au Moustier par M. M. Bourlon.

ments de pierre se rencontrent quelques instruments rudimentaires en os, qui différencient le niveau d'Hastière du Moustérien de l'abri du Moustier.

La seconde industrie troglodytique de G. de Mortillet est le Solutréen, caractérisé par la présence d'instruments fort distincts de ceux du Moustérien.

Ce sont des grattoirs divers et des burins, plus de superbes armes taillées, confondues sous le nom de « pointes solutréennes » et de « pointes à cran ».

En Belgique, il n'existe rien de semblable, car il paraît certain que le Solutréen n'est pas représenté dans nos cavernes.

La lacune vient se placer exactement entre le niveau du Trou Magrite et celui de Goyet.

Mais en revanche, entre le Moustérien type et la place qu'occuperait le Solutréen en Belgique, viennent s'intercaler les niveaux d'Hastière, de Montaigle et du Trou Magrite, représentés dès lors, dans la classification de G. de Mortillet, par un vaste trou béant.

Enfin, les niveaux de Goyet et de Chaleux correspondent d'une manière très satisfaisante au Magdalénien français.

Malgré la lacune importante que nous venons de signaler, la classification de G. de Mortillet continuerait à régner en maître, si un jeune savant, l'abbé Breuil, ne s'était spécialisé avec grand succès dans l'exploration des cavernes françaises.

En étudiant en détail les cavernes du sud de son pays, l'abbé Breuil a reconnu qu'entre le Moustérien du Moustier et le Solutréen de Laugerie-Haute, viennent s'introduire trois niveaux superposés, dont l'un déjà bien connu, mais dont on n'avait pas tenu compte.

Ces nouvelles divisions comprennent :

1° Un terme inférieur caractérisé par une industrie lithique à facies moustérien évolué. C'est l'Éburnéen de Piette avec statuettes humaines (1);

2° Un terme moyen, qui est celui d'Aurignac, de Gorge d'Enfer, de Cro-Magnon (2), de la Ferrassie (5), etc., dans lequel les formes moustériennes s'allongent et passent à des lames très retouchées sur tout le pourtour.

A ce niveau se développent le « grattoir Tarté » et la pointe en losange à base fendue dite « pointe d'Aurignac ».

Au-dessus du niveau moyen repose le troisième

(1) Dans la vallée de la Vézère, ce niveau inférieur est surtout caractérisé par la présence de nombreux couteaux formés d'un éclat triangulaire isocèle allongé, tronqué obliquement vers le sommet par une retouche d'accommodation très nette, destinée à recevoir l'index. Le tranchant utilisé porte tous les caractères distinctifs du couteau, c'est-à-dire la série irrégulière de petites ébréchures intéressant les deux faces de l'instrument. Ce couteau remplace presque complètement la « pointe moustérienne » et il est accompagné de nombreux racloirs sur éclats ou sur lames. La localité des Eyzies a fourni plusieurs gisements de ce niveau, mais le plus important paraît être celui dit du « Rocher Mal-Pas », situé à peu près en face du rocher du Moustier, sur la rive droite de la Vézère.

(2) Les recherches de l'abbé Breuil vieillissent singulièrement le niveau de Cro-Magnon, que tout le monde considérait, dans ces derniers temps, comme du Magdalénien. Le vieillard de Cro-Magnon devient donc d'âge aurignacien moyen et, par conséquent, contemporain de la race néanderthaloïde de Spy, ainsi que les découvertes faites dans les couches profondes de la caverne des Enfants, près de Menton, viennent de le confirmer.

(3) M. Peyrony, instituteur aux Eyzies, a beaucoup contribué, avec l'abbé Breuil et le Dr Capitan, à établir l'inventaire complet du bel outillage de ce niveau.

terme, dit de la « Font-Robert » (1), qui ne présenterait pas de caractère bien tranché s'il ne renfermait d'assez nombreuses pointes à pédoncule, en silex, que l'on peut interpréter, les unes comme perçoirs, les autres comme pointes de flèches.

L'ensemble de ces trois termes, qui, en France, vient combler la lacune comprise entre le Moustérien et le Solutréen, a reçu, de l'abbé Breuil (2), le nom provisoire de Présolutréen.

Au Congrès de Monaco, dans des conversations privées, le nom d'*Aurignacien*, proposé par M. Cartailhac, a paru prévaloir.

Si nous comparons les trois niveaux aurignaciens français aux niveaux inférieurs de Belgique, nous constatons de très grandes analogies, avec quelques petites divergences qui s'interprètent comme de simples retards dus au temps nécessaire pour apporter l'industrie du Périgord jusque dans nos régions.

Le Solutréen (3) ne semblant pas représenté en Bel-

(1) C'est à l'abbé Bouyssonie, de Brive, que l'on doit tout spécialement la connaissance du niveau supérieur du Présolutréen, grâce aux importantes fouilles qu'il a effectuées dans les cavernes de la Corrèze.

(2) M. l'abbé Breuil, actuellement professeur à la Faculté des sciences de Fribourg (Suisse), a été récemment chargé de l'importante et très honorable mission de classer et de décrire les collections du regretté E. Piette, déposées au Musée de Saint-Germain.

(3) L'abbé Breuil a reconnu l'existence probable de deux niveaux dans le Solutréen. Le terme inférieur comprendrait plus spécialement les « feuilles de laurier » solutréennes, tandis que le terme supérieur serait caractérisé par la présence des « pointes à cran » typiques. Tout au sommet réapparaîtraient, mais en petit nombre, des pointes de flèches à pédoncule semblables à celles de la Font-Robert.

gique, les comparaisons doivent maintenant se poursuivre entre le Magdalénien et les niveaux de Goyet, de Chaleux et du Trou du Chêne.

Or, jusque dans ces derniers temps, le Magdalénien ne comportait pas de divisions.

C'est encore à l'abbé Breuil que revient l'honneur d'avoir établi les subdivisions dont ce terme est susceptible, et, chose curieuse, c'est aussi à trois, comme en Belgique, qu'arrive l'actif explorateur français.

Il serait fastidieux d'entrer dans le détail des comparaisons entre les niveaux d'Éd. Dupont et ceux de l'abbé Breuil; contentons-nous de dire que, d'une manière générale, la similitude est très grande, ce qui s'explique par le fait que les routes suivies par les familles nomades, entre le Périgord et la Belgique, étaient mieux connues.

Bien que nous ayons eu à enregistrer, au sujet de l'âge troglodytique, de bien brillants résultats, ce que nous avons de plus important à en dire n'est pas encore épuisé.

Signalons, en effet, l'essor étonnant et imprévu de l'Art, constaté surtout depuis l'exploration des grottes à parois gravées ou peintes. Là encore, l'abbé Breuil, avec le Dr Capitan et M. Cartailhac, ont pris une place prépondérante dans la science (1).

(1) Le nombre des cavernes à gravures et à peintures s'accroît continuellement dans le Midi de la France et dans le Nord de l'Espagne. Il y a quelques jours à peine, M. Cartailhac m'annonçait la découverte d'une nouvelle caverne à figures sur laquelle il me fournit des détails d'un haut intérêt, qu'il publiera sans doute prochainement. On sait que ces figurations reproduisent plus spécialement des animaux et aussi des huttes. Les figures humaines sont

On reste réellement confondu en voyant ces manifestations d'un art si vivant et si réaliste.

Certes, on pouvait déjà juger du savoir-faire des Troglodytes grâce à leurs sculptures et surtout à leurs gravures sur os, sur ivoire ou sur bois de Renne, mais il n'était question que de petits dessins, alors que les parois des cavernes offrent des croquis gravés ou peints pouvant atteindre la grandeur naturelle des animaux représentés.

L'apogée de ces manifestations paraît concorder avec le commencement de l'époque magdalénienne ; plus tard, elles s'éteignent peu à peu et passent à une stylisation ornementale et décadente.

Et maintenant, que sait-on de l'homme troglodytique lui-même ?

En réalité, on commence à en savoir beaucoup.

En dehors des sujets classiques, il est d'abord question d'un squelette féminin qui, d'après M. E. Rivière, aurait été trouvé au Moustier et dont l'étude a été confiée au Dr Manouvrier.

D'autre part, au Congrès de Monaco figuraient des portions de squelette d'homme rencontré en milieu moustérien en Algérie.

Il est vraisemblable que les débris humains de Néan-

fort rares et le visage est presque toujours grand et grotesque. M. le Dr Capitan tend à y voir la représentation de féticheurs ayant la tête couverte de masques, ainsi que cela se voit encore chez beaucoup de peuplades sauvages actuelles. On y reconnaît aussi des formes de mains et d'autres signes que l'on peut considérer comme les premiers rudiments de l'écriture. Le si regretté E. Piette a publié des notes d'un haut intérêt sur des signes analogues gravés sur des os.

derthal et peut-être la mâchoire de la Naulette, à l'exemple des deux squelettes de Spy, soient aurignaciens.

Des fouilles successives entreprises dans la caverne de Spy, il résulte que les restes si bien étudiés par notre savant confrère J. Fraipont se trouvaient inhumés en dessous d'un lit d'oligiste broyé, au sommet du niveau aurignacien moyen, c'est-à-dire de Montaigle, de Gorge d'Enfer et de Cro-Magnon.

Au-dessus des deux squelettes se développait une couche avec industrie caractéristique du Trou Magrite ou Aurignacien supérieur, tandis qu'en dessous, le niveau d'Hastière ou Aurignacien inférieur paraît représenté par un atelier de débitage.

Il est non moins certain que les douze squelettes humains rencontrés dans les cavernes de Grimaldi dites « grottes de Menton », sont bien tous d'âge paléolithique, malgré les affirmations contraires tendant à les faire considérer comme néolithiques.

Cette constatation sera, certes, le résultat le plus important acquis, à l'unanimité, au Congrès international de Monaco, tenu en avril dernier.

Ces squelettes ont été rencontrés à divers niveaux et la caverne dite « des Enfants » en a offert six à elle seule.

A 7^m75 de profondeur, un peu au-dessus d'un foyer caractérisé par la pointe d'Aurignac, se trouvaient enfouis, sous une couche d'oligiste, deux squelettes entrelacés et accroupis, l'un masculin, l'autre féminin, avec ornements de coquillages.

Ces deux squelettes, situés à la partie supérieure de l'Aurignacien moyen et, par conséquent, au même

niveau que ceux de Spy, offrent un grand intérêt, car ils appartiennent à un type nouveau, dit « négroïde », dont des débris ont été retrouvés depuis en divers points.

A 7^m03 de profondeur, dans un niveau immédiatement supérieur, à outillage du sommet de l'Aurignacien, un squelette d'homme du type de Cro-Magnon a été découvert.

Enfin, vers le haut, dans un milieu d'aspect magdalénien supérieur, avec formes tardenoisienues, analogue à celui du Trou du Chêne et de Remouchamps, en Belgique, un squelette de femme de type mal défini a été rencontré.

Dans la caverne des Enfants, il y aurait donc eu, avec les deux squelettes d'enfants primitivement découverts par M. E. Rivière et renfermés dans un niveau immédiatement inférieur à celui de la femme dont il vient d'être question, six individus inhumés, dont trois aurignaciens et trois magdaléniens.

La grande grotte du Prince, voisine de celle des Enfants, n'a malheureusement fourni aucun reste humain (1).

(1) M. M. Boule, professeur au Museum de Paris, a magistralement décrit les grottes de Menton au point de vue stratigraphique et paléontologique. Au sujet de la grotte du Prince, ses conclusions sont que l'âge des dépôts inférieurs avec faune dite « chaude » (*Elephas antiquus*, etc.) serait quaternaire ancien, correspondant au Chelléen, malgré la présence d'une industrie nettement moustérienne.

Nous croyons, avec d'autres géologues et préhistoriens, que l'âge de ces dépôts est moustérien en évolution vers l'Aurignacien et que la présence de la « faune chaude » est due à la réapparition de cette association animale signalée par le professeur A. Penck au commencement de l'Interglaciaire compris entre le Rissien et le Wurmien, à

La conséquence de ces importantes constatations est que peu après le commencement de l'époque troglodytique, il devait déjà exister, vivant côte à côte, plusieurs races humaines et, pendant que nos régions du Nord donnaient abri, durant l'Aurignacien, à des types de la race de Néanderthal, des Négroïdes de la race de Grimaldi et des hommes du type de Cro-Magnon occupaient le Midi.

Voilà, certes, de beaux sujets d'étude pour les anthropologues.

Et maintenant, craignant d'abuser de votre attention, nous vous demanderons simplement de pouvoir résumer en quelques mots ce que nous venons d'exposer dans les pages qui précèdent.

Il est à présent incontestable, pour les personnes qui ont étudié la question d'une manière approfondie sur des matériaux authentiques, qu'il a existé, dès l'origine de l'Humanité, une industrie à facies rudimentaire et primitif plus ancienne que le Chelléen.

Cette industrie, dite éolithique, est caractérisée par l'absence de tout instrument intentionnellement taillé, mais elle n'en est pas moins déjà fort importante, car elle comprend tous les types d'instruments simples destinés aux cinq manifestations primordiales du travail manuel humain effectué au moyen d'outils.

l'époque des Tufs de Flurlingen et des Lignites de Wetzikon, c'est-à-dire immédiatement avant le dépôt du Löss éolien. Nous assimilons le contenu de la grotte du Prince à celui de l'abri de Krapina (Croatie), qui a fourni le *Rhinoceros Merkiti* avec une industrie à facies moustérien, et nous synchronisons ces deux stations troglodytiques au gisement du tuf du Taubach (près Weimar).

Le Paléolithique, qui vient ensuite, est beaucoup plus complexe qu'on l'avait cru, et cette complexité est de deux natures.

D'abord il faut remarquer que la classification a dû être complétée par l'introduction de deux divisions nouvelles, l'une, le Strépyien, précédant le Chelléen; l'autre, l'Aurignacien, suivant le Moustérien.

Ensuite, il est certain que, dès l'aurore du Paléolithique, l'outillage se montre, à chaque division, beaucoup plus compliqué qu'on l'avait dit, car non seulement il s'y rencontre les instruments intentionnellement taillés qui servent à caractériser ces divisions, mais on y trouve une bien plus grande variété de ces instruments taillés, accompagnée de toute la série des outils simples déjà connus depuis le commencement de l'Éolithique.

Cette persistance des mêmes outils à travers tous les âges montre à l'évidence que, pour l'emploi d'une matière première déterminée, il n'existe pas plusieurs manières différentes de réaliser la même opération.

Nous ajouterons encore que tout l'outillage éolithique, plus celui du Strépyien, viennent confirmer le caractère primitif, essentiellement humain, du principe du moindre effort si bien mis en lumière par les sociologues.

Ce n'est qu'à partir du Chelléen que la fantaisie, puis le goût sont venus oblitérer la rigueur du principe industriel primitif.

Enfin l'art vrai est venu ajouter, vers le Solutréen, son influence bienfaisante aux manifestations, peu étendues jusque-là, de l'intellectualité naissante.

Mais il est temps de terminer l'exposé des récentes transformations de la Préhistoire, bien que d'autres sujets encore sollicitent notre curiosité.

Nous passerons donc sous silence les si intéressants problèmes relatifs à la connaissance du feu, de la poterie, de la répartition des industries troglodytiques en dehors des cavernes.

Nous nous abstiendrons aussi de parler du Néolithique, actuellement en pleine élaboration et dont la grande complexité a empêché jusqu'ici toute synthèse suffisamment généralisée.

Nous remettrons à plus tard l'exposé du développement des civilisations pendant cette phase importante de l'histoire de l'Humanité et nous nous bornerons, pour le moment, à vous remercier bien sincèrement de l'indulgence que vous avez eue de nous écouter.

M. le Secrétaire perpétuel proclame, de la manière suivante, les résultats des concours et des élections de l'année 1906.

CONCOURS ANNUEL DE LA CLASSE (1906).

SCIENCES NATURELLES.

Un mémoire ayant pour devise : *Expérimenter et conclure*, a été reçu en réponse à la troisième question :

On demande des recherches nouvelles sur le rôle de la pression osmotique dans les phénomènes de la vie animale.

La Classe, adoptant les conclusions des rapports de ses commissaires, a décerné sa *médaille d'or*, d'une valeur de *six cents francs*, à l'auteur du mémoire, M. le Dr J.

Demoor, professeur à l'Université de Bruxelles, qui a eu pour collaborateurs M^{lle} Geiser et MM. Breuer, Hendrick et A. Renaud, étudiants en médecine.

Deux mémoires ont été reçus en réponse à la cinquième question :

On demande de nouvelles recherches sur les ferments solubles du lait.

La Classe, adoptant les conclusions des rapports de ses commissaires, a partagé le prix (*médaille d'or d'une valeur de mille francs*) entre MM. le Dr A.-J.-J. Vandevelde, directeur du laboratoire de la ville de Gand, auteur du mémoire portant pour devise : *L'eau suit la pente*, et Antoine Hougardy, de l'Université de Liège, auteur du mémoire ayant pour devise : *Le lait de la mère appartient à l'enfant*.

PRIX DE SELYS LONGCHAMPS

(Première période : 1^{er} mai 1901-mai 1906.)

Prix proposé de 2,500 francs à l'auteur ou aux auteurs, belges ou étrangers, du meilleur ouvrage original, imprimé ou manuscrit, portant sur l'ensemble ou sur une partie de la Faune belge.

La Classe, adoptant les conclusions des rapports de ses commissaires, a décerné le prix à M. Auguste Lameere, membre de l'Académie, professeur à l'Université de Bruxelles, pour son *Manuel de la Faune de Belgique*.

PRIX FRANÇOIS DERUYTS

GÉOMÉTRIE SUPÉRIEURE, SYNTHÉTIQUE OU ANALYTIQUE.

(Première période : 1902-1906.)

La Classe, adoptant les conclusions des rapports de ses commissaires, a décerné le prix, d'une valeur de *douze cents francs*, à M. Modeste Stuyvaert, docteur en sciences mathématiques, à Gand, pour ses études de *géométrie analytique* et de *quelques surfaces algébriques*.

ÉLECTIONS.

La Classe a eu le regret de perdre :

1° Dans sa Section des sciences mathématiques et physiques : le lieutenant général J. De Tilly, membre titulaire, et Ern. Cesàro, associé ;

2° Dans sa Section des sciences naturelles : G. Dewalque, membre titulaire, et A. von Kolliker, associé.

Elle a élu :

Dans sa séance du 2 juin 1906 :

Membre titulaire (Section des sciences naturelles) : M. Auguste Lameere, déjà correspondant.

Correspondant (même Section) : M. A. Rutot, conservateur au Musée royal d'histoire naturelle, à Bruxelles.

Associé (même Section) : M. Otto Bütschli, professeur à l'Université d'Heidelberg.

Dans sa séance du 14 décembre 1906 :

Correspondant (même Section) : M. Victor Willem, chef des travaux de zoologie et d'anatomie à l'Université de Gand.

Membre titulaire, sauf approbation royale (Section des sciences mathématiques et physiques) : M. Giuseppe Cesàro, déjà correspondant.

Associé (même Section) : M. J.-Gaston Darboux, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences de Paris.



OUVRAGES PRÉSENTÉS.



Fredericq (Léon) et *Heger (Paul)*. Archives internationales de physiologie, vol. I, fasc. 2-3 et 4. Liège, 1904; in-8°.

Mourlon (Michel) et *Simoens (G.)*. Bibliographia geologica, série A, tome IX. 1906.

Gérard (Léon). Traction électrique des bateaux sur les canaux. Bruxelles, 1906; extr. in-8° (41 p.).

Durand (Th.) et *Daydon-Jackson (B.)* Index kewensis plantarum phanerogamarum, supplementum primum nomina et synonyma omnium generum et specierum, ab initio anni MDCCCLXXXVI usque ad finem anni MDCCCXCV complectens. Bruxelles, 1901-1906; in-4° (519 p.).

Decroly (O.) et *Boulenger (M.)*. Deuxième Congrès de neurologie et de psychiatrie, 1906. Psychologie. Les tests mentaux chez l'enfant. Rapport. 1906; in-8° (118 p.).

Decroly (O.) et *De Gand (M^{lle} J.)*. Les tests de Binet et

Simon pour la mesure de l'intelligence : contribution critique. Bruxelles, 1906 ; in-8° (130 p., fig.).

Decroly (O.). Cas d'achondroplasie héréditaire et familiale. Bruxelles, 1906 ; in-8° (24 p.).

Harzé (Émile). Le bassin houiller du Nord de la Belgique en 1906. Nouveaux documents historiques ; les réserves domaniales. Bruxelles, 1906 ; in-8° (32 p.).

Merlin (E.). Description de l'équatorial de 0^m38 de T. Cooke and Sons. Bruxelles, 1906 ; extr. in-12 (36 p., fig.).

Lameere (Aug.). Manuel de la Faune de la Belgique, tome I : Animaux non insectes ; tome II : Insectes inférieurs. Bruxelles, 1895-1900 ; 2 vol. in-12 (figures).

Brachet (A.). Recherches expérimentales sur l'œuf non segmenté de *Rana fusca*. Leipzig, 1906 ; extr. in-8° (16 p.).

Kerremans (Ch.). Monographie des Buprestides, tome I. Londres-Bruxelles-Berlin, 1906 ; in-8° (533 p. et 10 pl.).

De Donder (Théoph.). Sur la condition des six points. Bruxelles, 1906 ; extr. in-8° (17 p.).

HALLE. *Kaiserl. Akademie der Naturforscher*. Nova Acta, tomi 82-84. Leopoldina, 40. und 41. Heft. — Katalog der Bibliothek, Band III.

LINDENBERG. *Kön preuss. aeronautisches Observatorium*. Ergebnisse der Arbeiten im Jahre 1905, Band I. Brunswick, 1906 ; in-4°.

NEW-YORK. *Museum of Natural history*. Memoirs, vol. IV, V, VIII, X, XI et XIV. 1905-1906 ; 6 vol. in-4°.

COLOGERAS. As minas do Brasil e sua legislação, III. Rio-de-Janeiro, 1905 ; in-8°.

FRANCE.

Cabrere (Antonio). Sur les polynômes dérivés. Toulouse, 1906; extr. in-8° (8 p.).

Duhem (Pierre). Recherches sur l'élasticité. Paris, 1906; in-4° (218 p.).

— *Études sur Léonard de Vinci*. Ceux qu'il a lus et ceux qui l'ont lu, 1^{re} série. Paris, 1906; vol. in-8°.

Lebon (Ernest). Theory and construction of tables for the rapid determination of the prime factors of a number. New-York, 1906; in-8° (5 p.).

Piette (Édouard). Fibules pléistocènes. Paris, 1906; extr. in-8° (15 p.).

— Déplacement des glaces polaires et grandes extensions des glaciers. Saint-Quentin, 1906; in-8° (36 p.).

— *Études d'ethnographie préhistorique*. IX. Le chevêtre et la semi-domestication des animaux aux temps pléistocènes. Paris, 1906; in-8° (27 p.).

PARIS. *Observatoire d'astronomie physique de Paris*. Atlas de photographies solaires. 1^{er} volume. 1903; in-plano.

— *Ministère de l'Instruction publique*. Carte photographique du Ciel : zone — 1, feuilles 6, 19, 65, 77, 81, 82. Zone + 1, feuille 78. Zone + 16, feuilles 11, 14, 131, 142, 146, 153, 154, 157, 172, 173, 175. Zone + 24, feuilles 115, 120, 144, 146, 148. In-plano.

— *Société zoologique*. Bulletin, tome XXX, 1905.

ARRAS. *Académie des sciences, lettres et arts*. Mémoires, tome XXXVI, 1905.

BESANÇON. *Académie des sciences, belles-lettres et arts*. Procès-verbaux et Mémoires, 1905.

LYON. *Société linnéenne*. Annales, 1905.

— *Société d'agriculture, sciences et industrie*. Annales, 1905.

TOULOUSE. *Observatoire*. Catalogue photographique du Ciel, tome VII, 3^e fascicule, 1906; in-4°.

LILLE. *Société géologique*. Annales, tome XXXIV, 1905.

ROUEN. *Académie des sciences*. Précis analytique, 1904-1905.

RENNES. *Université*. Travaux scientifiques, tome IV, 1905.

WELLINGTON. *Department of Mines. Geological Survey*. Bulletin, n° 1 (New series), The geology of the Hokitika sheet, 1906; in-4°.

ITALIE.

Rajna (Michel). Sulle condizioni dell' Osservatorio della R. Università di Bologna e idee fondamentali per il progetto di una nuova specola da stabilirsi sulla collina dell' osservanza, presso Bologna. Bologne, 1906; in-8° (47 p.).

Pennacchietti (G.). Sul movimento piano di un punto materiale libero nello spazio. Catane, 1906; extr. in-4° (7 p.).

Piolti (Gius.). Sulla breunnerite di Avigliana. Turin, 1906; extr. in-8° (6 p.).

MILAN. *Società di scienze naturali*. Indice generale per autori a per materie dei lavori pubblicati dalla sua fondazione e tutto settembre 1906.

Rudmose Brown (R. N.). Antarctic botany : its present state and future problems. Édimbourg, 1906; extr. in-8°, (12 p.).

GREENWICH. *Observatory*. Observations and Results. Édimbourg, 1905; 6 vol. in-4°.

LE CAP. *Royal Observatory*. Annals, vol. II, part 4. 1905.

DELFT. *Technische Hoogeschool*. Geschiedenis der systematische mineralogie. La Haye, 1906; in-8° (xv-212 p.).

Karpinsky (A.). Die Trochilisken. Mit 3 Tafeln und mehreren Textfiguren. Saint-Pétersbourg, 1906; in-4° (166 p.).

Henriksen (G.). Surdry geological problems. Christiania, 1906; in-8° (18 p.).

Haton de la Goupillière. Centre de gravité du temps de parcours. Coïmbre, 1906; in-8° (28 p.).

Stefanowska (Micheline). Les appendices terminaux des dendrites cérébraux. Genève, 1901; extr. in-8° (24 p. et 1 pl.).

Kjellman (F.-R.). Botaniska Studier. Upsal, 1906; in-8° (287 p.).

SAINT-PÉTERSBOURG. *Musée zoologique de l'Académie impériale des sciences*. Beilage zum « Annuaire ». Verzeichnis der palaearktischen Hemipteren mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verteilung im russischen Reiche, Band I, 1. Lieferung (von B. Oshanin). 1906; in-8° (LXXIV-393 p.).

Observatoire central Nicolas. Publications, vol. III, XIV et XVII, 1905; 3 vol. in-4°.

Observatoire physique. Annales, année 1903, en trois parties. In-4°.

TORTOSA. *Observatoire de l'Ebre*. Notice sur l'Observatoire et sur quelques observations de l'éclipse du 30 août 1905; par le père R. Cirera. Barcelone, 1906; in-4°.

Romero (Julio Garcia). Evolucion molecular. Cacères, 1904; in-8° (41 p.).

— La vida universal. Cacères, 1905; in-8° (37 p.).

— Funciones de la nutricion. Cacères, 1905; in-8° (32 p.).

COPENHAGUE. *Conseil permanent international pour l'explo-*

ration de la mer. Bulletin statistique des pêches maritimes des pays du Nord de l'Europe, volume I, 1903-1904, 1906; in-4°.

La Bibliothèque de l'Académie a reçu en outre, pendant l'année 1906, les Revues ainsi que les publications des Institutions suivantes :

Anvers. *Société de médecine.* — *Société médico-chirurgicale.* — *Société de pharmacie.*

Bruxelles. *Académie royale de médecine.* — *Annales de médecine vétérinaire.* — *Annales des mines.* — *Annales des travaux publics.* — *Association belge de photographie.* — *Association belge des chimistes.* — *Bulletin de statistique démographique et sanitaire.* — *Ciel et Terre.* — *Instituts Solway.* — *Ministères des Affaires étrangères, de l'Agriculture, de l'Intérieur, du Travail.* — *Moniteur belge.* — *Moniteur industriel belge.* — *Presse médicale belge.* — *Revue de l'Université.* — *Sociétés : d'agriculture, d'anthropologie, d'astronomie, royale de botanique, d'électriciens, entomologique, de géologie et d'hydrologie, royale zoologique et malacologique, royale de médecine publique, de microscopie, des sciences médicales et naturelles, scientifique.*

Gand. *Société de médecine.*

Huy. *Cercle des sciences et des beaux-arts.* — *Cercle des Naturalistes.*

Liège. *Écho vétérinaire.* — *Société géologique de Belgique.* — *Société médico-chirurgicale.*

Berlin. *Kön. Akademie der Wissenschaften.* — *Deutsche chemische Gesellschaft.* — *Geologische Gesellschaft.* — *Gesellschaft für Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte.*

Bonn. *Naturhistorischer Verein der preussischen Rheinlande und Westphalens.*

Brême. *Naturwissenschaftlicher Verein.*

Brunswick. *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.*

— *Physikalische Gesellschaft.* — *Meteorologisches Institut.*

Budapest. *Institut royal de géologie.* — *Académie des sciences.*

Charlottenbourg. *Physikalische-technische Reichsanstalt.*

Cracovie. *Académie des sciences.*

Frankfort-sur-Main. *Senckenberg. naturforsch. Gesellschaft.*

Frankfort-sur-Oder. *Naturwissenschaftlicher Verein.*

Göttingen. *Kön. Gesellschaft der Wissenschaften.*

Halle. *Naturwiss. Verein für Sachsen und Thüringen.*

Heidelberg. *Naturhistorischer Verein.*

Iéna. *Medizinisch-naturwissenschaftliche Gesellschaft.*

Leipzig. *Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie.* — *Kön. Gesellschaft der Wissenschaften.* — *Zoologischer Anzeiger.*

Munich. *Kön. Akademie der Wissenschaften.*

O-Gyalla. *Institut météorologique.*

Prague. *Académie tchèque des sciences.* — *Kön. Gesellschaft der Wissenschaften.* — *Société mathématique.*

Strasbourg. *Société des sciences, agriculture et arts.*

Vienne. *Kaiserl. Akademie der Wissenschaften.* — *Anthropologische Gesellschaft.* — *Kais. geologische Reichsanstalt.* — *Monatshefte für Mathematik und Physik.* — *Kais. naturhistorisches Hofmuseum.*

Wurzburg. *Physikal.-medizinische Gesellschaft.*

Universités de Fribourg-en-Brisgau, Giessen, Heidelberg, Kiel, Marbourg, Strasbourg, Tubingue et Vienne.

Copenhagen. *Institut météorologique.* — *Société royale des sciences.*

Albany. *University of the State of New York.*

Baltimore. *Johns Hopkins University.*

Berkeley. *University.*

Boston. *Academy of arts and sciences.* — *Natural History Society.* — *Astronomical Journal.*

Brooklyn. *Institute of arts and sciences.*

Buenos-Ayres. *Sociedad científica Argentina.*

Cambridge. *Museum of compar. zoology.* — *Observatory.*

Chicago. *Field Columbian Museum.* — *Yerkes Observatory.*

Cincinnati. *Lloyd library.*

Columbia. *University of Missouri.*

Cordova. *Academia de ciencias.*

Granville. *Denison University.*

Halifax. *Nova-Scotian Institute.*

Ithaca. *Journal of physical chemistry.*

Laurence. *The Kansas University.*

Lima. *Cuerpo de ingenieros de minas.*

Lincoln. *University of Nebraska.*

Madison. *Wisconsin Academy.*

Mexico. *Observatorio.* — *Sociedad de historia natural.*

Montevideo. *Universidad.*

Mont-Hamilton. *Lick Observatory.*

Montréal. *Natural history Society.*

New-Haven. *Journal of sciences.*

New-York. *Academy of sciences.* — *Mathematical Society.*

— *Museum of natural history.*

Para. *Museu.*

Philadelphie. *Academy of natural sciences.* — *Franklin Institute.* — *The american Naturalist.* — *Philosophical Society.* — *Historical Society.*

Rochester. *Academy of sciences.* — *Geological Society.*

Saint-Louis. *Academy of sciences.*

Salem. *Essex Institute.*

San-Francisco. *California Academy of sciences.*

Santiago de Chili. *Société scientifique.*

Toronto. *Canadian Institute.*

Urbana. *Illinois State laboratory.*

Washington. *Department of Agriculture*. — *U. S. national Museum*. — *Smithsonian Institution*. — *U. S. Geological Survey*.

Amiens. *Société industrielle*.

Bône. *Académie d'Hippone*.

Bordeaux. *Société des sciences physiques et naturelles*.

Caen. *Société linnéenne*.

Dax. *Société de Borda*.

Le Havre. *Société d'études diverses*.

Lille. *Société géologique du Nord*.

Lyon. *Université*.

Marseille. *Société scientifique industrielle*.

Montpellier. *Académie des sciences et des lettres*.

Nancy. *Société des sciences*.

Nantes. *Société des sciences naturelles*.

Paris. *Académie de médecine*. — *Bulletin scientifique* (Giard). — *École normale supérieure*. — *École polytechnique*. — *Journal de l'agriculture*. — *Le Cosmos*. — *La Nature*. — *Le Progrès médical* — *Ministère de l'Instruction publique*. — *Moniteur scientifique*. — *Muséum d'histoire naturelle*. — *Revue générale des sciences*. — *Revue scientifique*. — *Sociétés : d'agriculture, d'anthropologie, astronomique, de biologie, chimique, géologique, mathématique, météorologique, philomatique, zoologique*.

Toulouse. *Société d'histoire naturelle*. *Université*.

Adelaïde. *Royal Society of South Australia*.

Birmingham. *Philosophical Society*.

Calcutta. *Asiatic Society of Bengal*. — *Meteorological Department*. — *Geological Survey*.

Cambridge. *Philosophical Society*.

Dublin. *Royal Irish Academy*. — *Dublin Society*.

Édimbourg. *Botanical Society*. — *Geological Society*. — *Physical Society*. — *Royal Society*. — *Laboratory of the R. College of physicians*.

Glasgow. *Geological Society*.

Le Cap. *Philosophical Society*.

Londres. *Anthropological Institute*. — *Royal Astronomical Society*. — *Chemical Society*. — *Geological Society*. — *Institution of mechanical Engineers*. — *Royal Institution of Great Britain*. — *Linnean Society*. — *Mathematical Society*. — *Meteorological Society*. — *Royal Society*. — *Royal Microscopical Society*. — *Nature*. — *Zoological Society*.

Newcastle-upon-Tyne. *Institute of mining and mechanical Engineers*.

Sydney. *Linnean Society*. — *R. Society of N. S. Wales*.
Victoria. *Royal Society of Victoria*.

Florence. *Società entomologica italiana*. — *Rivista scientifico-industriale*.

Milan. *Società di scienze naturali*. — *R. Istituto di scienze*. — *Museo di storia naturali*.

Modène. *Società dei naturalisti*. — *Statione agrarie*.

Naples. *Società reale*.

Padoue. *Società veneto-trentina di scienze naturali*.

Palerme. *Circolo matematico*.

Pise. *Società toscana di scienze naturali*. — *Il nuovo cimento*.

Rome. *Reale Accademia dei Lincei*. — *Associazione elettrotecnica*. — *Comitato di artiglieria e genio*. — *Comitato geologico*. — *Gazetta chimica*. — *Ministero dei lavori pubblici*. — *Ministero d'agricoltura, industria e commercio*. — *Società zoologica*.

Turin. *Accademia reale delle scienze*.

Venise. *R. Istituto di scienze*.

Amsterdam. *K. Akademie van wetenschappen*. — *Société mathématique*.

Batavia. *Genootschap van kunsten en wetenschappen*. — *Natuurkundige Vereeniging*.

Buitenzorg. *Jardin botanique.*

Harlem. *Société hollandaise des sciences.*

Leyde. *Nederlandsche dierkundige Vereeniging.*

Bucarest. *Institut météorologique. — Ministère de l'Instruction publique. — Société des sciences physiques.*

Jassy. *Société scientifique et littéraire.*

Dorpat. *Université. — Naturforschende Gesellschaft.*

Kazan. *Université impériale.*

Moscou. *Société impériale des Naturalistes.*

Nowa-Alexandrya. *Annuaire géologique et minéralogique.*

Odessa. *Société des Naturalistes.*

Saint-Petersbourg. *Académie impériale des sciences. — Institut impérial de médecine expérimentale. — Comité géologique. — Jardin impérial de botanique. — Société de chimie. — Mineralogische Gesellschaft. — Université impériale.*

Varsovie. *Travaux mathématiques et physiques.*

Bergen. *Museum.*

Christiania. *Archiv for Mathematik. — Société des sciences. — Université.*

Stockholm. *Académie royale des sciences. — Nordiskt medicinsk Archiv. — Acta mathematica. — Institut royal géologique. — Société entomologique.*

Upsal. *Société royale des sciences. — Université.*

Bâle. *Université.*

Genève. *Archives des sciences physiques et naturelles. — Journal de chimie physique. — L'Enseignement mathématique. — Société de physique.*

Lausanne. *Société vaudoise des sciences naturelles.*

Zurich. *Naturforschende Gesellschaft.*

Alexandrie. *Institut égyptien.*

Belgrade. *Académie royale des sciences.*

Coïmbre. *Jornal mathematicas* (Teixeira).

Le Caire. *Société khédiviale de géographie*. — *Institut égyptien*.

Madrid. *R. Academia de ciencias exactas*.

Manila. *Observatorio meteorologico*.

Monaco. *Musée océanographique*.

Tokyo. *Gesellschaft für Natur- und Völkerkunde Ostasiens*.
— *Imperial University*.



TABLES ALPHABÉTIQUES

Classe des sciences.

1906

TABLE DES AUTEURS.

A

Académie impériale japonaise.
Avis favorable sur sa demande
d'admission dans l'Association
internationale, 420.

*Académie royale des sciences, des
lettres et des beaux-arts de Bel-
gique.* Adhère en principe au
Congrès d'océanographie de
Monaco, 250.

Alliaume (M.). Théorie de la pro-
pagation des ondes liquides
dans les tuyaux élastiques, 251,
347.

*American philosophical Society,
à Philadelphie.* Invite l'Acadé-
mie au 200^e anniversaire de
naissance de Benjamin Fran-
klin, 56.

Arctowski (H.). Hommage d'ou-
vrage, 416.

*Association internationale des
Académies,* à Vienne. Réunion
du Comité le 29 mai 1906, 3.
Assemblée générale les 29-31
mai 1907, 712. Avis favorable
sur la demande d'admission de
l'Académie impériale du Japon,
420.

*Association internationale pour
l'étude des régions polaires.*
Membres désignés pour pren-
dre part aux travaux du Congrès
de l'Association, 415.

B

Baeyer (Ad. von). Remercie (Féli-
citations pour son prix Nobel),
3.

Bambecke (Ch. Van). Hommage

- d'ouvrages, 174, 346, 416. — Rapports, voir : *Legros (R.)*, *Selys Longchamps (Marc de)*; *Nolf (P.)*. — Note bibliographique : voir *Schuyten (C.)*.
- Beaupain (J.)**. Sur une généralisation de la fonction $\zeta(s)$ de Rieman. (*Mémoires in-4°*) Rapport de MM. Ch.-J. de la Vallée Poussin, Deruyts et Mansion, 630. 631. — Sur la fonction gamma double (revision) (*Mémoires in-4°*), 175. Rapport de MM. Ch.-J. de la Vallée Poussin, Mansion et Deruyts, 347, 348.
- Beneden (Éd. Van)**. Désigné pour prendre part aux travaux du Congrès pour l'étude des régions polaires, 415. — Hommage d'ouvrage, 416. — Rapports : voir *Hartmann (M.)*; *Lameere (Aug.)*; *Legros (R.)*; *Nolf (P.)*; *Plateau (F.)*; *Selys Longchamps (Marc de)*; *Willem (V.)*.
- Bertrand (J.)**. Hommage d'ouvrage, 347.
- Boëns (J.)**. Électricité statique : Nouvelles découvertes avec leur application aux paratonnerres, 126. Dépôt aux archives sur l'avis de M. De Heen, 253. — Voir *Spring (W.)*.
- Boulenger (M.)**. Hommage d'ouvrage, 712.
- Bruno (Th.)**. Volcans de la Lune (note déposée aux archives sur l'avis de M. Ch. Lagrange), 4.
- Bütschli (O.)**. Élu associé, 410; remercie, 414.
- C**
- Calzavara (Eug.)**. Contribution à l'étude des solutions gazeuses (à l'examen), 127; remis en possession de son manuscrit après avis de MM. Van der Mensbrugghe et Spring, 178.
- Camerman (Ém.)**. Remercie (Prix Lemaire), 2.
- Cerfontaine (P.)**. Remercie (mémoire couronné), 2. — Demande à pouvoir bénéficier d'une table belge à la Station zoologique de Naples (à l'examen), 812.
- Cesáro (Ern.)**. Décès (condoléances et hommage à sa mémoire), 620.
- Cesáro (G.)**. Prix décennal des mathématiques appliquées (félicitations), 124; remercie, 250. — Contribution à l'étude optique des cristaux en lumière convergente, 290. — Sur les lignes incolores que présentent les lames cristallines en lumière convergente (1^{re} et 2^e communications), 368, 493. — Étude de la rotation imprimée au plan de polarisation du faisceau lumineux venant du polariseur, par les lentilles du microscope à lumière convergente, 459. — Élu membre titulaire, 963.
- Chalon (J.)**. Hommage d'ouvrages, 3.
- Chauvenet**. Action de quelques réducteurs organiques sur l'a-

cide sélénieux, 51 ; rapport de M. Spring, 5.

D

Darboux (J.-G.). Élu associé, 963.

Daydon-Jackson (B.). — Hommage d'ouvrage, 813.

De Bruyne (C.). Le sac embryonnaire de *Phaseolus vulgaris*, 577. rapports de MM. Gravis et Massart, 517, 521. — Hommage d'ouvrage, 676.

Decroly (O.). — Hommage d'ouvrage, 712.

De Donder (Th.). Dépose un pli cacheté, 56. — Sur les fonctions de Volterra et les invariants intégraux, 400 ; rapport de MM. de la Vallée Poussin et Deruyts, 348, 349. — Sur la condition des six points, 638 ; rapport de M. Ch.-J. de la Vallée Poussin, 629. — Hommage d'ouvrage, 813.

de Fooz (G.). Contribution à l'étude des actinomètres électrochimiques (*Mémoires* in-8°, t. I). Rapports de MM. P. De Heen et Van der Mensbrugghe, 253, 254.

De Heen (P.). Hommage d'ouvrages, 251. — Contribution à l'analyse du phénomène de l'induction électrostatique, 139. — Notes : 1° au sujet de l'action stimulante du manganèse sur la germination (en collaboration avec M. Micheels), 288 ; 2° au sujet de l'action de l'ozone sur les graines en ger-

mination (en collaboration avec M. Micheels), 364. — Théorie des phénomènes électriques de l'atmosphère, basée sur les propriétés de l'état particulaire, 436. — Note sur un curieux effet produit sur des lampes électriques par le champ électrique de l'éclair. 635. — Rapports : voir *Boëns (J.)* ; *de Fooz (G.)* ; *Delaey (C.-H.)* ; *Harchman (P.)*.

Delacre (M.). Résultats complémentaires sur la constitution de la pinacoline et de ses dérivés, 7. — Sur la constitution des benzopinacolines α et β , 62. — Sur le chlorure d'acétyle comme réactif des alcools pinacoliques, 134. — Sur l'alcool pinacolique tertiaire, 281.

Delaey (C.-H.). Sur les forces naturelles et les moulins à vent, 127 ; dépôt aux archives sur l'avis de M. De Heen, 233.

Delage (Yves). Hommage d'ouvrage, 57.

de la Vallée Poussin (Ch.-J.). Rapports : voir *Beaupain (J.)* ; *De Donder (Th.)*.

Delporte (E.). Hommage d'ouvrage, 126.

Demoor (Dr J.). Médaille d'or pour son mémoire sur le rôle de la pression osmotique dans les phénomènes de la vie animale, 820 ; proclamé lauréat, 960 ; rapports de MM. Fredericq et Vanlair, 814, 818. — Rôle de la pression osmotique dans les

fonctions du foie, des poumons et des reins, 857; rapport verbal de MM. Fredericq et Vanlair, 851.

Demoulin (A.). Remercie pour son élection de correspondant, 2. — Prix fondé par le baron de Joëst (félicitations), 812. — Rapport : voir *Stuyvaert (M.)*.

Depage (A.). Hommage d'ouvrage, 621.

Deruyts (J.). Rapports : voir *Beaupain (J.)*; *De Donder (Th.)*.

Descudé (M.). Sur l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans le méthylal, 198; rapport et observations de M. Henry, 182, 206.

De Wildeman (E.). Hommages d'ouvrages, 125, 416.

Dony-Henault (O. et A.). Hommage d'ouvrage, 416.

Duguet (M.). Sur les écarts constatés dans les points de fusion de quelques nouvelles amides dérivant des acides sulfoniques aliphatiques, 87; rapport de MM. Spring et Henry, 59.

Duhem (P.). Hommage d'ouvrages, 676.

Durand (Th.). Hommage d'ouvrage, 813.

E

Errera (Léo feu). Note préliminaire sur les feuilles (contenu de son billet cacheté), 5. — Voir *Institut botanique*.

Errera (M^{me} veuve Léo). Hommage

d'ouvrages de son mari, 57, 251, 513. — Don de 25,000 francs pour la création du Prix Léo Errera, 174; arrêté royal acceptant ce don et approuvant le règlement, 346; fondation et règlement, 349, 350.

F

Félix (Jules). Hommage d'ouvrages, 676.

Fitschy (P.). Sur la présence de l'acide cyanhydrique dans les eaux distillées de quelques végétaux croissant en Belgique, 613; avis de M. Jorissen, 516.

Fooz (de). Voir *de Fooz*.

Fraipont (J.). Désigné pour prendre part aux travaux du Congrès pour l'étude des régions polaires, 415. — Rapport : voir *Lameere (Aug.)*.

Francotte (Ch.). Lettre au sujet de l'inauguration de la plaque de marbre destinée à rappeler les noms des bienfaiteurs du Laboratoire de Roscoff, 513.

Fredericq (L.). Hommage d'ouvrage, 712. — Rapports : voir *Demoor (J.)*; *Hougardy (A.)*; *Ioteyko (J.)*; *Nolf (P.)*; *Vandervelde (A.-J.-J.)*.

G

Gaudry (A.). Hommage d'ouvrage, 514.

Gelin (E.). Hommage d'ouvrage, 416.

Gérard Adhémar). Sur l'éthyl-hexyl-carbinol normal $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_{13}$, 790; rapport de MM. Henry et Spring, 748.

Gérard (L.). Hommages d'ouvrages, 57, 843.

Gobert (Th.). Hommage d'ouvrage, 251.

Godeaux (L.). Distances remarquables dans le triangle (à l'examen), 426; rapport de M. Neuberg, 481. — Sur une solution du problème de Malfatti dans les tétraèdres, 252; dépôt aux archives après lecture du rapport de M. Neuberg, 678. — Sur les connexes. Rapport de M. Neuberg, 743. — Sur un complexe du quatrième ordre. — Construction d'un complexe formé par les plurisécanes d'un système de courbes planes. — Sur les complexes de Grassmann du sixième ordre et de la sixième classe. Rapport de M. Neuberg sur ces trois notes, 713. — Dépose un pli cacheté, 712. — Sur une transformation des droites de l'espace en surfaces du quatrième ordre (à l'examen), 712.

Gravis (A.). Remercie pour son élection de membre titulaire, 2; approbation royale de son élection, 56. — Désigné pour prendre part aux travaux du Congrès pour l'étude des régions polaires, 445. — Rapports : voir *De Bruyne (C.)*.

Gysegem (Jos. Van). Sur le mé-

thyl-heptyl carbinol normal $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_7\text{H}_{15}$, 692; rapports de MM. L. Henry et Spring, 678, 680

H

Haeckel (Ern.). Hommage d'ouvrage, 426.

Harckman (P.). Action de l'état particulaire sur les cultures microbiennes, 335; rapport de M. P. De Heen, 254.

Hartmann (Max.). Remercie (mémoire couronné sur les Dicyémides), 2; rapports de MM. Van Beneden, Pelseneer et Lameere sur la revision de ce travail, 422, 423.

Hecker (O.). Remercie (Prix Ch. Lagrange), 2.

Heger (Paul). Hommage d'ouvrage, 712.

Henry (L.). Dépose un pli cacheté, 250. — A propos des explosifs à base de nitro-glycérine, 60. — Sur diverses chlorhydrines à fonction alcool tertiaire et leurs dérivés (lecture), 468. — Observations au sujet de la volatilité dans divers groupes de composés, 487. — Sur les composés méthyléniques, 206. — Sur le penta-méthyl-éthanol ($\text{H}_3\text{C})-\text{C}-\text{C}-(\text{CH}_3)_2$ et l'hexa-méthyl-
OH

éthane ($\text{H}_3\text{C})_3-\text{C}-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$, 256. — Du chlorure d'acétyle et de l'acide chlorhydrique en tant que réactifs différentiels des

alcools monoatomiques aliphatiques de divers genres, 261.

— Nouvelles synthèses du pentaméthyl-éthanol et de l'hexaméthyl-éthane, 352. —

Du brome comme réactif différentiel des alcools aliphatiques secondaires et tertiaires isomères, 424. — Sur

l'addition de l'acide hypochloreux (HO)Cl aux composés à soudure éthylnique, 523. —

Sur l'identité des quatre unités d'action chimique de l'atome de carbone, 722. — Sur la préparation du glycol éthylnique et de quelques autres alcools, 732.

— Observations au sujet de l'action du pentachlorure et du pentabromure de phosphore sur les éthers du phénol, 851.

— Rapports : voir *Descudé (M.)*; *Duguet (M.)*; *Gérard (A.)*; *Gysegem (J. Van)*; *Hove (Th. Van)*; *Malengreau (F.)*; *Muset (F.)*; *Pexsters (M.)*; *Swarts (Fr.)*.

Hougardy (A.). Médaille d'or en partage pour son mémoire sur les ferments solubles du lait, 830; proclamé lauréat, 961; rapports de MM. Fredericq et Jorissen, 820, 828. — Sur l'existence d'une kinase dans le lait de vache, 888; rapport verbal de MM. Fredericq et Jorissen, 851.

Hove (Th. Van). Sur une nouvelle méthode de préparation de quelques éthers simples, 650;

rapports de MM. Henry et Swarts, 631, 633.

Huberty (E.). Théorie des parallèles (à l'examen) 126; rapport de M. Lagrange, 420.

I

Institut botanique (Université de Bruxelles.) Recueil : t. I, publié par L. Errera; t. VI, publié par J. Massart. (Note sur ces volumes, par le chevalier Edm. Marchal), 514.

Institut vénitien des sciences, des lettres et des arts. Adresse le programme de ses concours, 514.

Ioteyko (M^{lle} J.). Sur les écarts entre la courbe calculée et la courbe observée à l'ergographe, 233; rapports de MM. Léon Fredericq et Vanlair, 178, 180. — Hommage d'ouvrages, 251.

J

Jorissen (Arm.). Chevalier de l'Ordre de Léopold (félicitations), 250. — Rapports : voir *Fitschy (P.)*; *Hougardy (A.)*; *Negre (G.)*; *Vandeveldt (A.-J.-J.)*.

K

Karpinsky (A.). Hommage d'ouvrage, 676.

Koch (R.). Remercie pour son

élection d'associé et pour son diplôme, 2, 124.

L

Lagrange (Ch.). Dépôts de plis cachetés, 56, 124, 174, 514, 621, 813. — Réélu membre de la Commission spéciale des finances, 810. — Rapports : voir *Bruno (Th.)*; *Huberty (E.)*.

Lagrange (Eug.). Phénomènes d'élasticité dans les liquides en rotation (à l'examen), 175; remis en possession de son manuscrit après avis de M. Van der Mensbrugghe, 253.

Lameere (Aug.). Hommage d'ouvrages, 126, 174. — Élu membre titulaire, 410; remercie, 414; approbation royale de son élection, 414. — Désigné pour prendre part aux travaux du Congrès pour l'étude des régions polaires, 415. — Prix de Selys Longchamps pour son « Manuel de la Faune de Belgique », 841; rapports de MM. Van Beneden, Plateau et Fraipont, 831, 838, 840; proclamé lauréat, 961. — Rapport : voir *Hartmann (M.)*.

Lams (H.). Demande à pouvoir bénéficier d'une table belge à la Station zoologique de Naples, (à l'examen), 812.

Lancaster (Alb.). Désigné pour prendre part aux travaux du Congrès pour l'étude des régions polaires, 415. — Réélu

membre de la Commission spéciale des finances, 810. — Hommage de « l'Annuaire météorologique », 621. — Les lanciers de ballons-sondes du Service météorologique de Belgique, 682.

Lebeau (P.). Remercie (mémoire couronné), 2.

Lebon (D.-E.). Hommage de ses travaux, avec note bibliographique par J. Neuberg, 676, 677, 813.

Le Bon (G.). Remercie pour son élection d'associé et pour son diplôme, 2, 124.

Legros (R.). Demande à pouvoir bénéficier d'une table belge à la Station zoologique de Naples. (Lecture du rapport de MM. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau), 57. — Nouvelle demande, (à l'examen), 812.

Lenard (P.). Félicité pour son prix Nobel (remercie), 3. — Hommage d'ouvrage, 676.

Le Paige (C.). Élu directeur pour 1907, 52. — Désigné pour prendre part aux travaux du Congrès pour l'étude des régions polaires, 415. — Rapport : voir *Stuyvaert (M.)*.

M

Malaise (C.). Note bibliographique : voir *Mathieu (Em.)*.

Malengreau (Fern.). Remercie (Prix Stas), 2. — Sur le dibutylcarbinol normal $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_4\text{H}_9$, 802; rap-

- port de MM. Henry et Spring, 718.
- Mansion (P.)*. Interprète des sentiments de l'Académie aux funérailles de J. De Tilly, 512. — Remerciements, 620; discours, 622. — Sur le choix d'une langue auxiliaire internationale, 855. — Hommage d'ouvrage, 251. — Rapports : voir *Beaupain (J.)*.
- Marchal (Chev. Edm.)*. Les prix Nobel en 1901, en 1902 et en 1903, 417. — Note bibliographique : voir *Institut botanique*.
- Marchal (Élie et Émile)*. Remercient (Mémoire couronné), 2. — Hommage d'ouvrage, 514.
- Masius (J.-B.-V.)*. Nommé Président de l'Académie, 2. — De la disposition morbide (discours), 902. — Rapport : voir *Nolf (P.)*.
- Massart (J.)*. Hommage d'ouvrage, 57. — Voir *Institut botanique*. — Rapports : voir *De Bruyne (C.)*.
- Massau (J.)*. Prix Wilde en partage (félicitations), 811.
- Mathieu (Ém.)*. Hommage d'ouvrage : « La tuffoïde kératophyrique de Grand-Manil », avec note par C. Malaise, 126, 132.
- Mayer (L.)*. Hommage d'ouvrage, 175.
- Merlin (E.)*. Hommage d'ouvrage, 712.
- Meurice (Alb.)*. Dépôt d'un pli cacheté, 415.
- Micheels (H.)*. Hommage d'ouvrages, 251. — Notes : 1° au sujet de l'action stimulante du manganèse sur la germination (en collaboration avec M. De Heen), 288; 2° au sujet de l'action de l'ozone sur les graines en germination (en collaboration avec M. De Heen), 364.
- Ministère de l'Instruction publique d'Italie*. Hommage des œuvres de Galilée (t. XVII et XVIII), 621.
- Ministère des Finances et des Travaux publics*. Envoi d'ouvrages, 621.
- Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique*. Envois d'ouvrages, 2, 124 621.
- Moissan (Henri)*. Hommage du tome V et dernier de son « Traité de chimie minérale » (remerciements), 346. — Prix Nobel pour la chimie (félicitations), 812.
- Monier (M.)*. Hommage d'ouvrages, 174.
- Mourlon (M.)*. Hommages d'ouvrages, 126, 513, 813. — Résultats scientifiques de la rupture d'une digue de l'Escaut, près de Thielrode, sur le territoire de Tamise, 227. — Désigné pour prendre part aux travaux du Congrès pour l'étude des régions polaires, 415. — Réélu membre de la Commission spéciale des finances, 810.
- Muset (Jos.)*. Sur divers alcools

secondaires et tertiaires en C_7 et en C_8 , 775; rapport de MM. Henry et Spring, 715, 721.

N

Negre (G.). Dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates de chaux minéraux. Nouvelle méthode d'analyse (à l'examen), 622; lecture des rapports de MM. Jorissen et Spring (rapports communiqués à l'auteur), 678.

Neuberg (J.). Hommage d'ouvrage, 251. — Note bibliographique : voir *Lebon (D.-E.)* — Rapports : voir *Godeaux (L.)*; *Stuyvaert (M.)*.

Nolf (P.). Demande à pouvoir occuper la table belge de la Station zoologique de Naples (Lecture des rapports de M. Éd. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau), 57. — Contribution à l'étude de la coagulation du sang, 71; rapport de MM. L. Fredericq et Masius, 58.

O

Oechsner de Coninck (W.). Action de quelques réducteurs organiques sur l'acide sélénieux, 51. — Nouvelles observations sur le sélénium, 503. — Sur le sulfoxyde de sélénium, 504. — Rapports de M. Spring, 5, 422.

Omori (F.). Hommage d'ouvrage, 415.

P

Pelseneer (P.). Hommage d'ouvrages, 126, 175, 346. — Nommé docteur *honoris causa* de l'Université de Leeds (félicitations et remerciements), 620. — Rapport : voir *Hartmann (H.)*.

Pexsters (M.). Sur le propylamyl carbinol normal $H_3C-CH_2-CH_2-CH(OH)-C_3H_{11}$, 796; rapport de MM. Henry et Spring, 718.

Philippot (H.). Hommage d'ouvrage, 57.

Plateau (F.). Les fleurs artificielles et les insectes. Nouvelles expériences et observations. (*Mémoires* in-8° de la Classe des sciences, t. I), 423. — Note sur l'emploi de récipients en verre dans l'étude des rapports entre les insectes et les fleurs, 741. — Rapports : voir *Legros (R.)*; *Nolf (P.)*; *Selys Longchamps (Marc de)*; *Willem (V.)*.

Plon (Ch.). Dépose un pli cacheté, 2.

Porsild (P. Morten). Annonce la fondation d'une Station arctique scientifique sur la côte sud de l'île de Disko (félicitations), 124.

R

Raspail (X.). Hommage d'ouvrage, 346.

Reisler (S.). Hommage d'ouvrages, 416.

Rodenbach (F.). Hommage d'ouvrage, 3.

Rutot (A.). Élu correspondant, 410; remercie, 414. — Hommage d'ouvrages, 416. — Les aspects nouveaux de la Préhistoire en 1906, 915.

S

Schuyten (C.). Hommage d'ouvrage avec note par Ch. Van Bambeke (Paedologisch Jaarboek, 6^e jaargang, 1^e aflevering), 174, 175.

Selys Longchamps (Marc de). Demande à pouvoir occuper une table belge de la Station zoologique de Naples (Lecture du rapport de M. Éd. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau), 57.

Sinoens (G.). Hommage d'ouvrage, 813.

Société internationale de chirurgie. Hommage d'ouvrage (1^{er} Congrès en 1905), 621.

Spring (W.). Sur un hydrate de soufre, 452. — Déclaration au sujet d'une brochure de M. J. Boëns, sur les paratonnerres, laquelle porte indûment en sous-titre : « Conclusions adoptées par l'Académie des sciences », 681. — Réélu membre de la Commission spéciale des finances, 810. — Rapports : voir *Calzavara (Eug.)*; *Chauvenet*; *Duguet (M.)*; *Gérard (A.)*; *Gysegem (J. Van)*; *Malengreau (F.)*;

Muset (J.); *Negre (G.)*; *Oechsner de Coninck (W.)*; *Pexsters (N.)*; *Swarts (F.)*.

Stefanowska (Micheline). Hommage d'ouvrage, 676.

Stuyvaert (Modeste). Prix Fr. Deruyts pour ses études de géométrie analytique et de quelques surfaces algébriques, 850; rapport de MM Neuberg, Demoulin et Le Paige, 842, 850; proclamé lauréat, 962. Hommage d'ouvrages, 676. — Une congruence linéaire de cubiques gauches (à l'examen), 621. — Sur l'invariantologie de la cubique gauche (à l'examen), 712.

Swarts (Fr.). Sur l'acide difluor-chloracétique, 42; rapports de MM. Spring et L. Henry, 4, 5. — Hommage d'ouvrage, 416. — Sur la chaleur de formation de quelques composés organiques fluorés, 557; rapport de MM. Spring et Henry, 516, 517. — Rapport : voir *Hove (Th. Van)*.

U

Université de Bruxelles : voir *Institut botanique*.

Université de Californie. Hommage d'ouvrage, 415.

T

Tilly (J. De). Délégué de la Classe auprès de la Commission administrative, 341. — Décès (Hom-

mage rendu à sa mémoire par J.-B.-V. Masius), 512; discours à ses funérailles par P. Mansion, 622.

Tilly fils (*J. De*). Annonce la mort de son père (condoléances), 512; remercie au nom de la famille, 620.

V

Van der Mensbrugghe (*G.*). Sur quelques faits singuliers observés pendant l'écoulement de l'eau, 183. — Réélu membre de la Commission spéciale des finances, 810. — Rapports : voir *Calzavara* (*Eug.*); *de Fooz* (*G.*); *Lagrange* (*Eug.*).

Van de Sande Bakhuyzen (*H.-G.*). Remercie pour son élection d'associé et pour son diplôme, 2, 124.

Vandevelde (*A.-J.-J.*). Hommage d'ouvrages, 174, 416, 621. — Recherches sur la substitution

métallique, 4^e communication (à l'examen), 712. — Prix en partage pour son mémoire sur les ferments solubles du lait, 830; rapports de MM. Fredericq et Jorissen, 820, 828; proclamé lauréat, 961.

Van Hove (*Th.*). Voir *Hove* (*Van*).

Vanlair (*C.*). Rapports : voir *Ioteyko* (*M^{lle}*); *Demoor* (*J.*).

Verbeek (*R.-D.-M.*). Hommage d'ouvrage, 56.

W

Willem (*V.*). Deux Trématodes nouveaux pour la faune belge, 599; rapport de MM. Plateau et Van Beneden, 522, 523. — Élu correspondant, 963.

Z

Zunz (*G.*). Hommage d'ouvrage, 251.

TABLE DES MATIÈRES.

A

Acide chlorhydrique. Voir *Chlorure d'acétyle*.

Acide cyanhydrique (Sur la présence de l') dans les eaux distillées de quelques végétaux croissant en Belgique; par P. Fitschy, 613; avis de M. Jorissen, 516.

Acide difluorchloracétique (Sur l'); par F. Swarts, 42; rapports de MM. Spring et Henry, 4, 5.

Acide hypochloreux. Sur l'addition de l'acide hypochloreux (HO)Cl aux composés à soudure éthylénique; par L. Henry, 523.

Acide phosphorique. Étude d'une nouvelle méthode d'analyse permettant de déterminer quantitativement, et en moins d'une heure, le dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates de chaux minéraux; par Georges Negre (à l'examen), 622. Dépôt de la note aux archives et envoi à l'auteur du rapport de MM. Jorissen et Spring, 678.

Acide sélénieux (Action de quelques réducteurs organiques sur l'), par W. Oechsner de Coninck et Chauvenet, 51; rapport de M. Spring, 5.

Actinométrie. Contribution à l'étude des actinomètres électrochimiques; par G. de Fooz (*Mémoires* in-8°, t. I). Rapports de MM. P. De Heen et Van der Mensbrugghe, 253, 254.

Alcools. Sur l'alcool pinacolique tertiaire; par M. Delacre, 281. — Sur divers alcools secondaires et tertiaires en C₇ et en C₈; par J. Muset, 775. — Sur l'éthyl-hexycarbinol normal H₃C - CH₂ - CH(OH) - C₆H₁₃; par Adhémar Gérard, 790. — Sur le propyl-amyl-carbinol normal H₃C - CH₂ - CH₂ - CH(OH) - CH₅H₁₁; par M. Pexsters, 796. — Sur le dibutyl-carbinol normal H₃C - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH(OH) - C₄H₉; par F. Malengreau, 802; rapports de MM. Henry et Spring sur ces quatre communications, 715, 718, 721. — Sur la préparation du glycol éthylénique et de quelques autres alcools; par L. Henry, 732. — Voir *Chlorure d'acétyle*, *Brome*, *Méthyle*.

Amides. Sur les écarts constatés dans les points de fusion de quelques nouvelles amides dérivant des acides sulfoniques aliphatiques; par Maur. Duguet, 87; rapport de MM. Spring et Henry, 59.

Analyse chimique. Voir *Acide phosphorique*.

Archéologie préhistorique. Voir *Préhistoire*.

B

Bactériologie. Voir *Médecine; Lait*.

Ballons-sondes. Voir *Météorologie*.

Benzopinacoline. Sur la constitution des benzopinacolines α et β ; par M. Delacre, 62. — Voir *Pinacoline*.

Billets cachetés, déposés par MM. De Donder (Th.), 56; Godaux (L.), 712; Henry (L.), 250; Lagrange (Ch.), 56, 124, 174, 514, 621, 813; Meurice (Alb.), 445; Plon (Ch.), 2. — Voir *Botanique*.

Biographie. Hommage à la mémoire du général J. De Tilly, 512. Voir *Funérailles*.

Biologie. Voir *Microbiologie; Prix Léo Errera; Station arctique scientifique; Station zoologique de Naples*.

Botanique. Note préliminaire sur les feuilles (contenu d'un billet cacheté); par Léo Errera, 5. — Note sur les tomes I et VI du Recueil de l'Institut botanique (Université de Bruxelles); par le chevalier Edm. Marchal, 514. — Voir *Acide cyanhydrique; Embryologie; Manganèse; Ozone; Prix Léo Errera*.

Brome (Du) comme réactif différentiel des alcools aliphatiques,

secondaires et tertiaires isomères; par L. Henry, 424.

C

Carbone. Sur l'identité des quatre unités d'action chimique de l'atome du carbone; par L. Henry, 722.

Chimie. Voir *Acides; Actinométrie; Alcools; Amides; Benzopinacoline; Brome; Carbone; Chlorure; Chlorhydrines; Composés; Éthers; Explosifs; Gaz; Manganèse; Méthyle; Méthylal; Ozone; Pinacoline; Sélénium; Soufre; Substitution métallique; Volatilité*.

Chirurgie. Voir *Congrès*.

Chlorure d'acétyle (Du) et de l'acide chlorhydrique en tant que réactifs différentiels des alcools monoatomiques aliphatiques de divers genres; par L. Henry, 261. — Voir *Pinacoline*.

Chlorhydrines (Sur diverses) à fonction alcool tertiaire et leurs dérivés; par L. Henry, 168.

Coagulation. Voir *Sang*.

Commission administrative. M. De Tilly réélu délégué, 341.

Commission chargée de s'occuper des tremblements de terre, à Berkeley (Californie) Envoi de son rapport préliminaire, 415.

Commission royale pour la mesure d'un arc de méridien au

- Spitzberg, à Stockholm. Hommage de ses publications (12 vol. in-4°), 250.
- Commission spéciale des finances.* Réélection, 810.
- Complexes.* A. Sur un complexe du quatrième ordre; B. Sur les complexes de Grassmann du sixième ordre et de la sixième classe; C. Construction d'un complexe formé par les plurisécantes d'un système de courbes planes; par L. Godeaux (Renvoi à l'auteur pour révision). Rapport de M. Neuberg, 713.
- Composés organiques fluorés* (Sur la chaleur de formation de quelques); par F. Swarts, 537; rapport de MM. Spring et Henry, 516, 517. — Voir *Acide hypochloreux*; *Méthylal*; *Volatilité*.
- Concours.* Voir *Prix*.
- Concours.* Programmes envoyés par l'Institut vénitien des sciences, des lettres et des arts, 514.
- Concours annuels :*
- 1905.** Remerciements des lauréats, 2.
- 1906.** Mémoires reçus et désignation des commissaires, 515. — Rapports de MM. Frédéricq et Vanlair sur le mémoire couronné de M. Demoor concernant la pression osmotique dans les phénomènes de la vie animale, 814, 818. — Rapports de MM. Frédéricq et Jorissen sur les mémoires couronnés concernant les ferments solubles du lait, par MM. A.-J.-J. Vandeveldt et A. Hougardy, 820, 828; proclamation des résultats, 961.
- 1907.** Programme, 127.
- Congrès de l'Association internationale pour l'essai des matériaux* — Réunion du 3 au 8 septembre, 1906, 414.
- Congrès de l'Association internationale pour l'étude des régions polaires.* Membres délégués, 415.
- Congrès (Premier) de la Société internationale de chirurgie en 1905.* — Hommage d'ouvrage : Procès-verbaux, rapports et discussions, 621.
- Congrès géologique international.* Programme de la X^e session, à Mexico, 2, 250.
- Congrès international d'océanographie.* La Classe des sciences donne son adhésion à ce premier Congrès, 250.
- Congrès préhistorique de France.* Deuxième réunion à Vannes, 250.
- Connexes.* Notes sur les connexes; par L. Godeaux. Rapport de M. J. Neuberg, 713.
- Cristallographie.* Travaux de M. G. Cesàro : A. Contribution à l'étude optique des cristaux en lumière convergente, 290. — B. Sur les lignes incolores que présentent les lames cristallines en lumière convergente

(1^{re} et 2^e communications), 368, 493. — Étude de la rotation imprimée au plan de polarisation du faisceau lumineux venant du polariseur par les lentilles du microscope à lumière convergente, 459.

Cubiques gauches (Une congruence linéaire de); par M. Stuyvaert (à l'examen), 621. — Sur l'invariantologie de la cubique gauche; par le même (à l'examen), 712.

D

Dérivés. Voir *Chlorhydrines*; *Pinnacoline*.

Dibutyle. Voir *Alcools*.

Dicéymides. Revision du mémoire couronné de M. le Dr Max Hartmann (*Mémoires* in-4^o, t. I). Rapports de MM. Van Beneden, Lameere et Pelsener, 422, 423.

Dons. Ouvrages imprimés. Arcowski (H.), 416; Bambeke (Ch. Van), 174, 346, 416; Beneden (Éd. Van), 416; Bertrand (J.), 347; Boulenger (M.), 712; Chalon (J.), 3; Commission royale pour la mesure d'un arc de méridien au Spitzberg, à Stockholm, 250; Daydon-Jackson (B.), 813; De Bruyne (C.), 676; Decroly (O.), 712; De Donder (Th.), 813; De Heen (P.), 251; Delage (Yves), 57; Delporte (E.), 126; Depage (A.), 621; De Wildeman (E.), 125, 416; Dony-Henault (O. et A.), 416; Duhem

(P.), 676; Durand (Th.), 813; Errera (M^{me} V^e), 57, 251, 513; Félix (Jules), 676; Fredericq (L.), 712; Gaudry (A.), 514; Gelin (E.), 416; Gérard (L.), 57, 813; Gobert (Th.), 251; Haeckel (Ern.), 126; Heger (P.), 712; Institut botanique (Université de Bruxelles), 513; Ioteyko (J.), 251; Karpinsky (A.), 676; Lameere (Aug.), 126, 174; Lancaster (Alb.), 621; Lebon (D. E.), 676, 813; Lenard (P.), 676; Mansion (R.), 251; Marchal (père et fils), 514; Massart (J.), 57; Mathieu (Ém.), 126; Mayer (L.), 175; Merlin (E.), 712; Micheels (H.), 251; Ministre de l'Intérieur et de l'Instruction publique, 2, 124, 621; Ministre de l'Instruction publique d'Italie, 621; Ministre des Finances et des Travaux publics, 621; Moissan (H.), 346; Monier (M.), 174; Mourlon (M.), 126, 513, 813; Neuberg (J.), 251; Omori (F.), 415; Pelseneer (P.), 126, 175, 346; Philippot (H.), 57; Raspail (X.), 346; Reiffler (S.), 416; Rodenbach (F.), 3; Rutot (A.), 416; Schuyten (C.), 174; Simoens (G.), 813; Société internationale de chirurgie, 621; Stefanowska (M.), 676; Stuyvaert (M.), 676; Swarts (F.), 416; Université de Californie, 415; Vandeveld (A.-J.-J.), 174, 416, 621; Verbeek (R.-D.-H.), 56; Zunz (E.), 251.

E

Eau. Voir *Élasticité des liquides*.

Élasticité des liquides. Sur quelques faits singuliers observés pendant l'écoulement de l'eau; par G. Van der Mensbrugghe, 183. — Phénomènes d'élasticité dans les liquides en rotation, par Eug. Lagrange (à l'examen), 175; restitution du manuscrit à l'auteur après avis de M. Van der Mensbrugghe, 253.

Élections et nominations :

1905 Remerciements de M. Gravis, élu membre titulaire, 2; arrêté royal approuvant son élection, 56; remerciements de M. Dumoulin, élu correspondant, et de MM. Van de Sande-Bakhuisen, G. Le Bon et R. Koch, élus associés, 2; remerciements pour les élections, 124.

1906. M. Masius, nommé président de l'Académie.

1906 (juin). M. Aug. La-meere élu membre titulaire, 410; approbation royale de son élection, 414; MM. A. Rutot élu correspondant et O. Bütschli élu associé, 410; remerciements, 414.

1906 (décembre). M. G. Cesàro élu membre titulaire; MM. V. Willem élu correspondant et J.-G. Darboux élu associé, 963.

M. Pelseneer nommé docteur *honoris causa* de l'Université de Leeds. 620; remercie, 620.

1907. M. Le Paige élu directeur, 52.

Électricité. Contribution à l'analyse du phénomène de l'induction électrostatique; par P. De Heen, 139. — Sur un curieux effet produit sur des lampes électriques par le champ électrique de l'éclair; par P. De Heen, 635. — Voir *Actinométrie*; *Météorologie*; *Microbiologie*; *Paratonnerre*.

Embryologie. Le sac embryonnaire de *Phaseolus vulgaris*; par C. De Bruyne, 577; rapports de MM. Gravis et Massart, 517, 521.

Enseignement. Voir *Pédologie*.

Entomologie. Les fleurs artificielles et les insectes. Nouvelles expériences et observations (*Mémoires* in-8, t. I); par F. Plateau, 423. — Note sur l'emploi de récipients en verre dans l'étude des rapports entre les insectes et les fleurs; par F. Plateau, 741.

Ergographie. Sur les écarts entre la courbe calculée et la courbe observée à l'ergographe; par M^{lle} Ioteyko, 233; rapports de MM. Fredericq et Vanlair, 178, 180.

Éthers. Observations au sujet de l'action du pentachlorure et du pentabromure de phosphore sur les éthers du phénol; par L. Henry, 851. — Sur une nouvelle méthode de préparation de quelques éthers simples;

par Th. Van Hove, 650; rapports de MM. L. Henry et Swarts, 631, 633.

Éthyl... Voir *Alcools*.

Explosifs. A propos des explosifs à base de nitro-glycérine; par L. Henry, 60.

F

Feuilles (Sur les). Voir *Botanique*.

Fleurs artificielles et les insectes.

— Voir *Entomologie*.

Fonctions. Sur une généralisation de la fonction $\zeta(s)$ de Riemann; par J. Beupain (*Mémoires in-4^o*); rapport de MM. Ch.-J. de la Vallée Poussin, F. Deruyts et Mansion, 630, 631. — Sur la fonction gamma double (revision); par J. Beupain (*Mémoire in-4^o*), 175; rapport de MM. Ch.-J. de la Vallée Poussin, Mansion et J. Deruyts, 347, 348.

Fonctions de Volterra. — Voir *Invariantologie*.

Forces naturelles; par C.-H. De-laey (à l'examen), 127; dépôt aux archives après avis de M. De Heen, 253.

Funérailles. Discours aux funérailles du lieutenant général De Tilly; par M. Mansion, 622.

G

Gaz. Contribution à l'étude des solutions gazeuses; par Eug. Calzavara (à l'examen), 127; ma-

nuscrit restitué à l'auteur après avis de MM. Van der Mensbrughe et Spring, 178.

Géologie. Résultats scientifiques de la rupture d'une digue de l'Escaut près de Thielrode, sur le territoire de Tamise; par M. Mourlon, 227. — Voir *Congrès*, *Préhistoire*.

Géométrie. Voir *Complexes*; *Connexes*; *Cubiques gauches*; *Parallèles*; *Points*; *Prix François Deruyts*; *Surfaces*; *Tétraèdre*; *Triangle*.

Germination. Voir *Manganèse*; *Ozone*.

Glycol éthylénique. Voir *Alcools*.

I

Induction. Voir *Électricité*.

Invariantologie. Sur les fonctions de Volterra et les invariants intégraux (résumé); par Théophile De Donder, 400; rapport de MM. Ch.-J. de la Vallée Poussin et J. Deruyts, 348, 349. — Voir *Cubiques gauches*.

J

Jubilés. Deux centième anniversaire de la naissance de Benjamin Franklin, 56. — Quatre centième anniversaire de l'Université d'Aberdeen, 124.

K

Kinase. — Voir *Lait*.

L

Laboratoire de Roscoff. Inauguration d'une plaque de marbre destinée à rappeler les noms des bienfaiteurs; lettre de M. Ch. Francotte, 513. — Voir *Station*.

Lait. Sur l'existence d'une kinase dans le lait de vache; par A. Hougardy, 888; rapport verbal de MM. L. Fredericq et Jorissen, 851. — Voir *Concours de la Classe des sciences*, 1906.

Linguistique. Sur le choix d'une langue auxiliaire internationale; par P. Mansion, 855.

Liquides. Voir *Élasticité*; *Mécanique*.

Lune. Voir *Volcans*.

M

Manganèse. Note au sujet de l'action stimulante du manganèse sur la germination; par H. Micheels et P. De Heen, 288.

Mathématiques. Note sur les travaux du professeur Désiré-Ernest Lebon; par J. Neuberg, 676. — Voir *Cristallographie*; *Fonctions*; *Géométrie*; *Invariantologie*.

Mécanique. Théorie de la propagation des ondes liquides dans les tuyaux élastiques; par M. Alliaume (à l'examen), 251, 347. — Voir *Élasticité*.

Médecine. De la disposition morbide; discours par J.-B.-V. Massius, 902. — Voir *Concours de la Classe des sciences*; *Lait*; *Physiologie*.

Météorologie. Théorie des phénomènes électriques de l'atmosphère, basée sur les propriétés de l'état particulaire, par P. De Heen, 436. — Les lancers de ballons-sondes du Service météorologique de Belgique; par Alb. Lancaster, 682.

Méthyle. Sur le penta-méthyl-éthanol (H_3C) - C - C - (CH_3)₂ et l'hexa-
OH

méthyl - éthane (H_3C)₃ - C - C (CH_3)₃; par L. Henry, 256. — Nouvelles synthèses du penta-méthyl-éthanol et de l'hexa-méthyl-éthane; par le même, 352. — Méthyl-heptyl-carbinol normal H_3C - CH (OH) - C_7H_{15} ; par J. Van Gysegem, 692; rapport de MM. L. Henry et Spring, 678, 680.

Méthylal. Sur l'ordre de substitution de l'hydrogène par le chlore dans le méthylal; par M. Descudé, 198; rapport de M. Henry, 182. — Sur les composés méthyléniques; par Louis Henry, 206.

Microbiologie. Action de l'état particulaire sur les cultures microbiennes; par P. Harckman, 335; rapport de M. P. De Heen, 254. — Voir *Médecine*.

Minéralogie. Voir *Tuffoïde*.

Moulins à vent. Note par C.-H. Delaey (à l'examen), 127; dépôt aux archives après avis de M. De Heen, 253.

N

Nécrologie. Décès du général J. De Tilly, 512; de Cesàro (Eug.), 620.

O

Océanographie. Voir *Congrès*.

Ondes liquides. Voir *Mécanique*.

Optique. Voir *Cristallographie*.

Ordre de Léopold M. A. Jorissen nommé chevalier, 250.

Ouvrages présentés : janvier, 53; février, 120; mars, 168; avril, 247; mai, 341; juin, 410; juillet, 505; août, 617; octobre, 669; novembre, 707; décembre, 963.

Ozone. Note au sujet de l'action de l'ozone sur les graines en germination; par H. Micheels et P. De Heen, 364.

P

Paléontologie. Voir *Géologie* et *Préhistoire*.

Parallèles (Théorie des); par le colonel E. Huberty (à l'examen), 126; dépôt aux archives et rapport de M. Lagrange, 420, 421.

Paratonnerre. Électricité statique. Nouvelles découvertes avec leur application au paratonnerre; par J. Boëns, 126; dépôt aux

archives, ce travail ayant déjà été imprimé, 253. — Déclaration de M. Spring au sujet de cette brochure qui porte indûment en sous-titre : « Conclusions adoptées par l'Académie des sciences », 681.

Pédologie. Paedologisch jaarboek, VI^e jaargang, 1^e aflevering (M. C. SCHUYTEN); note par Ch. Van Bambeke, 175.

Phaseolus vulgaris. Voir *Embryologie*.

Phénol. Voir *Éthers*.

Phosphore. Voir *Éthers*.

Physiologie. Sur le rôle de la pression osmotique dans les fonctions du foie, des poumons et des reins; par le Dr J. Demoor, 857; rapport verbal de MM. Fredericq et Vanlair, 851. — Voir *Concours de la Classe des sciences*; *Embryologie*; *Ergographie*; *Lait*.

Physique. Voir *Actinométrie*; *Élasticité des liquides*; *Électricité*; *Météorologie*; *Paratonnerre*.

Pinacoline. Résultats complémentaires sur la constitution de la pinacoline et de ses dérivés; par M. Delacre, 7. — Sur le chlorure d'acétyle comme réactif des alcools pinacoliques; par le même, 134. — Voir *Alcools*; *Benzopinacoline*.

Points (Sur la condition des six); par Th. De Donder, 638; rapport de M. Ch.-J. de la Vallée Poussin, 629.

- Préhistoire.* Les aspects nouveaux de la préhistoire en 1906; par A. Rutot, 915. — Voir *Congrès.*
- Pression osmotique.* Voir *Concours de la Classe des sciences; Physiologie.*
- Prix François Deruyts* (Géométrie supérieure), **1902-1906** (I^{re} période). Ouvrages reçus de M. Modeste Stuyvaert et désignation des Commissaires, 252; rapport de MM. Neuberg, Demoulin et Le Paige, 842, 850, 851; M. Stuyvaert proclamé lauréat, 962.
- Prix du baron de Joëst* décerné à M. Demoulin par l'Académie des sciences de Paris (félicitations), 812.
- Prix Leo Errera* (Biologie). MM. Fredericq, Gravis et Massart désignés pour présenter un règlement, 3; approbation du règlement, 174, 346; acceptation du don de 25,000 francs pour la fondation de ce prix, 346; Fondation et Règlement, 349, 350.
- Prix Ch. Lagrange* (I^{re} période). Remerciements de M. O. Hecker, lauréat, 2. — (II^e période, **1905-1908.**) Programme, 131.
- Prix Ch. Lemaire* (VII^e période, **1903-1905**). Remerciements de M. Ém. Camerman, lauréat, 2. (VIII^e période, **1905-1907.**) Programme, 130.
- Prix Nobel en 1901, 1902, 1903*; note par le chevalier Edmond Marchal, 417. — MM. A. von Baeyer et Lenard, lauréats, remercient pour les félicitations de l'Académie, 3. — M. Moissan lauréat (félicitations), 812.
- Prix de Selys Longchamps* (Faune belge). **1901-1906** (I^{re} période). Ouvrages reçus et désignation des commissaires, 252; rapports de MM. Van Beneden, Plateau et Fraipont, 831, 838, 840; lauréat, M. Auguste Lameere, 841; proclamé, 961.
- Prix J. Stas.* **1905.** Remerciements de M. F. Malengreau pour l'exemplaire des œuvres de J.-S. Stas, 2. — En 1906, le prix Stas n'a pas été accordé, 813.
- Prix Wilde* décerné en partage à M. J. Massau par l'Académie des sciences de Paris (félicitations), 811.
- Prix décennal des mathématiques appliquées* (période de **1894-1902**). Décerné à M. G. Cesàro, 124; remerciements de M. Cesàro, 250; M. le Ministre envoie cinq exemplaires du rapport du jury, 414.
- Prix décennal des mathématiques pures* (période de **1894-1903**). M. le Ministre de l'Intérieur envoie cinq exemplaires du rapport du jury, 124.
- Propyle.* Voir *Alcools.*

S

Sang (Contribution à l'étude de la coagulation du); par P. Nolf, 74; rapport de MM. Fredericq et Masius, 58.

Sélénium. A. Nouvelles observations sur le sélénium; B. Sur le sulfoxyde de sélénium; par W. Oechsner de Coninck, 503, 504; rapport de M. Spring, 422.

Soufre (Sur un hydrate de), par W. Spring, 452.

Station arctique scientifique à Disko (Groenland). Fondation, 124.

Station zoologique de Naples. MM. Marc de Selys Longchamps, Nolf et Legros demandent à pouvoir bénéficier d'une table (Lecture des rapports de MM. Van Beneden, Van Bambeke et Plateau), 57. — Nouvelles demandes de MM. Legros, Cerfontaine et Lams (à l'examen), 812. — Voir *Laboratoire*.

Substitution métallique (Recherches sur la), quatrième communication; par le Dr A.-J.-J. Van develde (à l'examen), 712.

Surfaces. Sur une transformation des droites de l'espace en surfaces du 4^e ordre; par Lucien Godeaux (à l'examen), 712.

T

Tétraèdre. Sur une solution du problème de Malfatti dans le

tétraèdre; par L. Godeaux (à l'examen), 252; dépôt de la note aux archives et envoi à l'auteur du rapport de M. Neuberg, 678.

Trématodes (Deux) nouveaux pour la faune belge : *Acanthocotyle branchialis* nov. spec. et *Distomum turgidum* Brandes; par V. Willem, 599; rapport de MM. Plateau et Van Beneden, 522, 523.

Tremblements de terre. Voir *Commission*.

Triangle. Distances remarquables dans le triangle; par L. Godeaux (à l'examen), 126; rapport de M. Neuberg, 181.

Tuffoïde (La) kératophyrique de Grand-Manil (EM. MATHIEU); note par C. Malaise, 132.

V

Volcans de la Lune. Lettres de M. Thomas Bruno déposées aux archives après lecture du rapport de M. Ch. Lagrange, 4.

Volatilité. Observations au sujet de la volatilité dans divers groupes de composés; par L. Henry, 187.

Z

Zoologie. Voir *Laboratoire*; *Prix de Selys Longchamps*; *Stations zoologiques de Naples et de Disko*; *Trématodes*.

TABLE DES PLANCHES ET DES FIGURES.

CESÀRO (G.). Contribution à l'étude optique des cristaux en lumière convergente (15 figures), 292 à 332.

Sur les lignes incolores que présentent les lames cristallines en lumière convergente (10 figures), 374-395, 495.

Étude de la rotation imprimée au plan de polarisation du faisceau lumineux venant du polariseur par les lentilles du microscope à lumière convergente (9 figures), 464-487.

DE HEEN (P.). Contribution à l'analyse du phénomène de l'induction électrostatique (22 figures), 140-166.

Théorie des phénomènes électriques de l'atmosphère, basée sur les propriétés de l'état particulière (1 figure), 439.

Sur un curieux effet produit sur des lampes électriques par le champ électrique de l'éclair (1 planche), 637. Voir MICHEELS.

DE BRUYNE (C.). Le sac embryon-

naire de *Phaseolus vulgaris* (2 planches), 598.

DUGUET (M.). Sur les écarts constatés dans les points de fusion de quelques nouvelles amides dérivant des acides aliphatiques (4 figures), 106, 107, 109.

HARCKMAN (P.). Action de l'état particulière sur les cultures microbiennes (5 figures et 3 photogrammes), 335 et suivantes.

MICHEELS (H.) et DE HEEN (P.). Note au sujet de l'action de l'ozone sur les graines en germination (2 planches), 366.

PLATEAU (F.). Note sur l'emploi de récipients en verre dans l'étude des rapports entre les insectes et les fleurs [figure 1 (A, B); figure 2], 714, 769.

SWARTS (Fr.). Sur la chaleur de formation de quelques composés organiques fluorés (2 figures), 562.

WILLEM (V.). Deux Trématodes nouveaux pour la faune belge (1 planche), 599.

ERRATUM.

A la page 360 du *Bulletin* (n° 6), ligne 3 en commençant par le bas, au lieu de : *fondent*, lire : *se subliment*.



UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA



3 0112 111824931